



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

FORMACIÓN DE ENLACES C-C, C-N Y N-N CON CATALIZADORES DE ÓXIDO DE CERIO Y DE ORO/ÓXIDO DE CERIO

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Diego Fernando Cómbita Merchán

Dirigida por:

Prof. Avelino Corma Canós

Para optar al título de

DOCTOR POR LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

Valencia, Febrero de 2016

AGRADECIMIENTOS

El primero y principal para el Prof. Avelino Corma, por darme la oportunidad de desarrollar mi trabajo en el Instituto. Sin su motivación, su apoyo y sus enseñanzas, este trabajo no hubiese podido ser.

A los investigadores del Instituto, dispuestos a escuchar y echar una mano siempre que fue necesario, en especial a los Doctores Cristina Martínez, José Manuel López, Patricia Concepción, Mercedes Boronat, Fernando Rey, Agustín Martínez, Ximo Martínez, Teresa Blasco, Vicente Fornés, Eduardo Palomares, Pedro Serna y Manolo Moliner

Al personal del Taller, por facilitarme enormemente el trabajo con su diligencia y buen hacer: Javier Pérez, Paco, Oscar, José y Javier Zamarripa. Mención especial para José Gaona, cuyos reactores me dieron tanta alegría y uno o dos sustos. Aprendí mucho de su habilidad para los montajes.

A todo el personal de caracterización: Maribel, Amparo, Fani y Chusa. A Manolo, Merche y José Luis, pues a su lado cumplí un sueño de infancia: manejar un microscopio electrónico, más aún, entender de qué va esta bonita técnica.

A todos los amigos y compañeros de tantos buenos momentos. Las charlas estimulantes, los estimulantes, los buenos tiempos, los regulares y los pocos malos, todo aquello que me hace afirmar ahora que el doctorado ha sido la mejor época de mi vida ¡con todo y lo que se sufre! A Yannick, gran amigo que haciendo honor a la tradición francesa fundó toda una doctrina filosófica: el melapelismo. Sus postulados cambiaron mi visión...de Francia. A Raquel, una de las personas más inteligentes y simpáticas que he conocido. A Selene, la única que me acompañaba a las conferencias frikis. A Chelo, nuestra madre putativa, que lo mismo te abraza o te cose a regaños. A Belén, por la alegría, por enriquecer mis conocimientos de la España rural y aumentar mi léxico refranero. A Tatiana, cuyo entusiasmo y alegría se contagian. A Santi, con sus mil anécdotas y sus fotos desternillantes. A Johnny, que aunque no lo parezca, siempre está ahí. A Amada, por reírse conmigo ¿o de mí? A Karen, que aporta el toque serio que se requiere. A Miguel, con quién se puede hablar de todo, con la seguridad de que aprenderás algo nuevo, un chiste generalmente. Y no sigo porque tengo que redactar las conclusiones. Pero antes, quiero que Sergio, Héctor, Ana Francesca, Ana María, Aldo, Tere, Elena, Yoli, Amparito, Saray, Juan Diego & Fátima, Laurent, Fran, Olga, Cristina, Carlos, Siris, Diego, Afef, Eva, Nastia, Javi, Susana, Víctor, Viceeeent, Pablo, Jose Miguel, Jorge, Ángel & Tere, David,

Rakelilla, Caro, William, JuanMa, Fede, los malqueridos y muchos más que se me escapan, sepan que son muy importantes para mí.

Gracias también a mis padres quienes me enseñaron desde muy pequeño dos cosas que ahora valoro mucho: el amor por la lectura y cierta tendencia enfermiza por el trabajo. Sin ellas no habría llegado a ningún lado. A mis hermanas, que aunque desviaron el camino hacía las ciencias sociales, me han dado el ejemplo que yo no he podido dar. ¡Grande, Familia!

A Lina, por todo su cariño, paciencia y comprensión. Lo has cambiado todo y espero que sigas a mi lado para seguirlo cambiando. Aquí te estoy esperando.

Lucas Caballero Calderón decía que escribir un libro es el único camino honorable que se le abre a un caballero para sentirse madre. Si hubiese hecho la tesis de doctorado sabría lo que es ser madre de trillizos. Pero el esfuerzo vale la pena, sobre todo, cuando durante el trabajo se alcanza ese estado de gracia que Richard Feynman, no podía faltar, llamaba “el placer de descubrir”. Este esfuerzo lo terminé ahora como lo comencé, con la imagen de mi hijo Daniel Felipe. Para ti va este trabajo y todo mi amor.

RESUMEN

La catálisis heterogénea es una de las más importantes herramientas para el desarrollo de la Química Sostenible, entendida como aquella que utiliza eficientemente las materias primas (preferiblemente renovables), elimina los desechos y evita el uso de reactivos y solventes tóxicos y/o peligrosos en la manufactura y aplicación de los productos químicos.

En esta tesis doctoral se han investigado los mecanismos de reacción y la naturaleza de los centros activos, en reacciones de formación de enlaces C-C, C-N, y N-N sobre catalizadores heterogéneos de óxido de cerio y de nanopartículas de oro soportadas en óxido de cerio.

Como reacción de formación de enlaces C-C se ha estudiado la reacción de Sonogashira catalizada con un catalizador heterogéneo de Au/CeO₂, en donde el CeO₂ está en forma de nanopartículas de cerca de 5nm de diámetro.

En la segunda parte de la tesis se profundiza en el estudio de la formación de enlaces C-N durante la reacción de carbamoylación del diaminotolueno con dimetilcarbonato catalizada por el óxido de cerio, estudiando el efecto que tiene sobre la reacción la naturaleza de los planos cristalinos disponibles para la adsorción de los reactivos.

En una tercera parte se estudia la formación de enlaces N-N en la reacción de acoplamiento reductivo de nitrocompuestos para obtener azocompuestos en presencia de un catalizador heterogéneo de Au/CeO₂. Es este mismo apartado se reporta por primera vez un catalizador heterogéneo de alta actividad y selectividad para la Reacción de Mills entre un nitroso compuesto y una anilina para obtener azocompuestos simétricos y asimétricos.

ABSTRACT

Heterogeneous catalysis is one of the most important tools in the advancement of green chemistry, understood it as one that efficiently uses (preferably renewable) raw materials, eliminate waste and avoids the use of toxic and/or dangerous reagents and solvents in chemicals production and application.

In this thesis we have investigated the reaction mechanisms and the nature of the active centers in C-C, C-N and N-N bond forming reactions over cerium oxide and over gold nanoparticles supported on cerium oxide heterogeneous catalysts.

As C-C bond formation reaction, we had been studied Sonogashira reaction catalyzed by a heterogeneous Au/CeO₂ catalyst, wherein the CeO₂ nanoparticle is about 5 nm in diameter.

The second part of the thesis comprises the study of C-N bonds formation during carbamoylation reaction between diaminotoluene and dimethyl carbonate, catalyzed by cerium oxide, studying the effect over the reaction of the crystal planes available for reactants adsorption.

In a third part, the N-N bond formation in the reductive coupling reaction of nitrocompounds to obtain azocompounds was studied, using Au/CeO₂ as heterogeneous catalyst. Also in this section we report, by first time, an active and selective heterogeneous catalyst for the Mills reaction between nitroso compounds and anilines to obtain symmetric and asymmetric azocompounds.

RESUM

La catàlisi heterogènia és una de les ferramentes més importants per al desenvolupament de la Química Sostenible, entesa com aquella que utilitza eficientment les matèries pimes (preferiblement renovables), elimina els rebuïjos i evita l'ús de reactius i dissolvents tòxics i/o perillosos en la manufactura i aplicació dels productes químics.

En esta tesi doctoral s'han investigat els mecanismes de reacció i la natura dels centres actius, en reaccions de formació d'enllaços C-C, C-N i N-N sobre catalitzadors heterogenis d'òxid de ceri i nanopartícules d'or suportades en òxid de ceri.

Com reacció de formació d'enllaços C-C s'ha estudiat la reacció de Sonogashira catalitzada amb un catalitzador heterogeni d'Au/CeO₂, on el CeO₂ està en forma de nanopartícules amb un diàmetre proper als 5nm.

En la segona part de la tesi s'aprofundeix en l'estudi de la formació d'enllaços C-N durant la reacció de carbamiliació del diaminotoluè amb dimetilcarbonat catalitzada per l'òxid de ceri, estudiant l'efecte que té sobre la reacció la natura dels plans cristal·lins disponibles per a l'adsorció dels reactius.

En una tercera part s'estudia la formació d'enllaços N-N en la reacció d'acoblament reductiu de nitrocompostos per a obtenir azocompostos en presència d'un catalitzador heterogeni d'Au/CeO₂. En aquest mateix apartat es reporta per primera vegada un catalitzador heterogeni d'alta activitat i selectivitat per a la Reacció de Mills entre un nitrocompost i una anilina per a obtenir azocompostos simètrics i asimètrics.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	19
1.1 QUÍMICA SOSTENIBLE	21
1.2 QUÍMICA SOSTENIBLE Y CATALISIS	25
1.3 CATALIZADORES DE ÓXIDO DE CERIO Y DE ORO SOBRE ÓXIDO DE CERIO – ANTECEDENTES EN EL ITQ	32
1.3.1 Reacciones de oxidación	32
1.3.2 Reacción de transalquilación de carbonato de propileno	37
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
CAPÍTULO 2	43
OBJETIVOS	45
CAPÍTULO 3	47
3.1 INTRODUCCIÓN	49
3.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y DE LOS OBJETIVOS	54
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
3.3.1 Estudio teórico del mecanismo de reacción	56
3.3.1.1 Estudio teórico del mecanismo de reacción sobre centros de oro neutros Au ⁰	60
3.3.1.2 Estudio teórico del mecanismo de reacción sobre nanopartículas de oro parcialmente oxidadas Au ₃₈ O ₂	64
3.3.1.3 Estudio teórico del mecanismo de reacción sobre nanopartículas de oro soportadas en CeO ₂	66
3.3.1.4 Conclusiones del estudio teórico	70
3.3.2 Estudio cinético de la reacción de Sonogashira	71
3.3.2.1 Consideraciones preliminares	71
3.3.2.2 Evaluación de la desactivación del catalizador	74
3.3.2.3 Planteamiento del modelo cinético	76

3.3.3	Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de Au/CeO ₂ con diferentes relaciones Au ⁰ /Au ^{+δ} en la reacción de Sonogashira.....	86
3.3.3.1	Síntesis y caracterización de los catalizadores de Au/CeO ₂	86
3.3.3.2	Evaluación de los catalizadores de Au/CeO ₂	90
3.4	CONCLUSIONES.	93
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
CAPÍTULO 4	99
4.1	INTRODUCCIÓN	101
4.2	IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y DE LOS OBJETIVOS.....	106
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	109
4.3.1	Estudio teórico del mecanismo de reacción	109
4.3.2	Síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores de CeO ₂ con planos cristalinos bien definidos.....	118
4.3.2.1	Síntesis y caracterización de los catalizadores de CeO ₂	119
4.3.2.2	Evaluación de los catalizadores de CeO ₂ con planos cristalinos bien definidos	122
4.4	CONCLUSIONES	126
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
CAPÍTULO 5	131
5.1	INTRODUCCIÓN	133
5.2	IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y DE LOS OBJETIVOS.....	137
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	138
5.3.1	Síntesis y caracterización de los catalizadores de oro soportado	138
5.3.2	Acoplamiento reductivo de nitrocompuestos	138
5.3.2.1	Efecto del metal y del soporte	144
5.3.2.2	Estudio por espectroscopia IR "in situ" de la reacción	146
5.3.2.2.1	Estudio por espectroscopia IR "in situ" de la reactividad del nitrobenceno y del nitrosobenceno sobre el catalizador de Au/TiO ₂	148
5.3.2.2.2	Estudio por espectroscopia IR "in situ" de la reactividad del nitrobenceno y del nitrosobenceno sobre el catalizador de Au/CeO ₂	152

5.3.3	Estabilidad y reusabilidad de los catalizadores de Au/CeO ₂	156
5.3.4	Actividad catalítica y selectividad de otros metales nobles.....	157
5.3.5	Alcance de la reacción y síntesis de azocompuestos asimétricos	159
5.3.6	Reacción de Mills catalizada por óxido de titanio.....	160
5.4	CONCLUSIONES	164
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
CAPÍTULO 6	169
6.1	FORMACIÓN DE ENLACES C-C	171
6.2	FORMACIÓN DE ENLACES C-N	173
6.3	FORMACIÓN DE ENLACES N-N.....	174
CAPÍTULO 7	177
7.1	REACTIVOS EMPLEADOS.....	179
7.2	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	180
7.2.1	Síntesis de catalizadores	180
7.2.1.1	Síntesis de catalizadores de oro soportado.....	180
7.2.1.2	Síntesis de catalizadores nanoestructurados de CeO ₂	182
7.2.2	Caracterización de los catalizadores	183
7.2.2.1	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS.....	183
7.2.2.2	Espectroscopia FTIR.....	184
7.2.2.3	Espectroscopia Raman	186
7.2.2.4	Microscopía electrónica de transmisión, TEM	186
7.2.2.5	Análisis químico por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, EDXRF.....	188
7.2.2.6	Análisis químico por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, ICP-AES	188
7.2.2.7	Difracción de Rayos X.....	189
7.2.2.8	Determinación de la superficie específica	189
7.2.3	Ensayos catalíticos	191
7.2.3.1	Reacción de Sonogashira.....	191

7.2.3.2	Estudio cinético de la reacción de Sonogashira	191
7.2.3.3	Reacción de carbamoilación.....	192
7.2.3.4	Reacción de formación de azocompuestos.....	192
7.2.4	Cálculos teóricos	193
7.2.4.1	Reacción de Sonogashira.....	193
7.2.4.2	Reacción de Carbamoilación	194
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195
	ANEXOS.....	199
	ANEXO 1 - Figuras.....	201
	ANEXO 2 - Tablas.....	211

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

QUÍMICA SOSTENIBLE Y CATÁLISIS

1.1 QUÍMICA SOSTENIBLE

En la actualidad, los productos químicos manufacturados forman parte fundamental de nuestro estilo de vida y han permitido una mejora sustancial en la calidad de vida de los seres humanos, contribuyendo al desarrollo de sus sociedades. Una larga lista de productos que van desde los fertilizantes que han permitido grandes incrementos en la productividad de los cultivos, pasando por el desarrollo de los semiconductores que han hecho posibles y disponibles los ordenadores y los diferentes y variados dispositivos electrónicos, hasta los productos farmacéuticos que han mejorado nuestra salud y extendido nuestra expectativa de vida, no serían posibles sin los persistentes esfuerzos de las personas dedicadas a la química y a la enorme productividad de la industria química.

Se desconoce el número exacto de productos químicos que se ofrecen en el mercado mundial, aunque una aproximación razonable pueden ser los 143,835 productos que se han registrado gracias al requisito de preinscripción de la normativa de sustancias químicas de la Unión europea, REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)^[1]. Por otra parte, la importancia de la industria química sobre el empleo, el comercio y el crecimiento económico a nivel mundial es indiscutible. Desde los años 70, la industria química ha experimentado un crecimiento espectacular, pasando de un estimado de 171,000 millones de dólares en 1970 a 4,2 billones de dólares en el año 2010^[1]. La Figura 1.1 muestra el crecimiento en la producción de la industria química por país o región, discriminándola entre regiones desarrolladas y regiones en desarrollo.

Sin embargo, la percepción pública de la industria química y de la química en general es muy pobre. Esto se debe principalmente a la falta de información. Por ejemplo, el frecuente reclamo publicitario de que lo natural es mejor que lo sintético, hace recordar antiguas ideas vitalistas. No obstante, existen razones válidas para esta mala imagen, y se centran en la contaminación y la peligrosidad asociada a los productos químicos. La industria química tradicional genera cantidades estequiométricas de desechos, que causan serios problemas de contaminación, tanto del aire como del agua^[2] y tragedias como la de Bhopal en India, con más de 2,500 víctimas mortales^[3], o los accidentes de cargueros de petróleo como el Prestige^[4], son ejemplos de los riesgos que entraña la industria química y que genera fuerte preocupación en la sociedad.

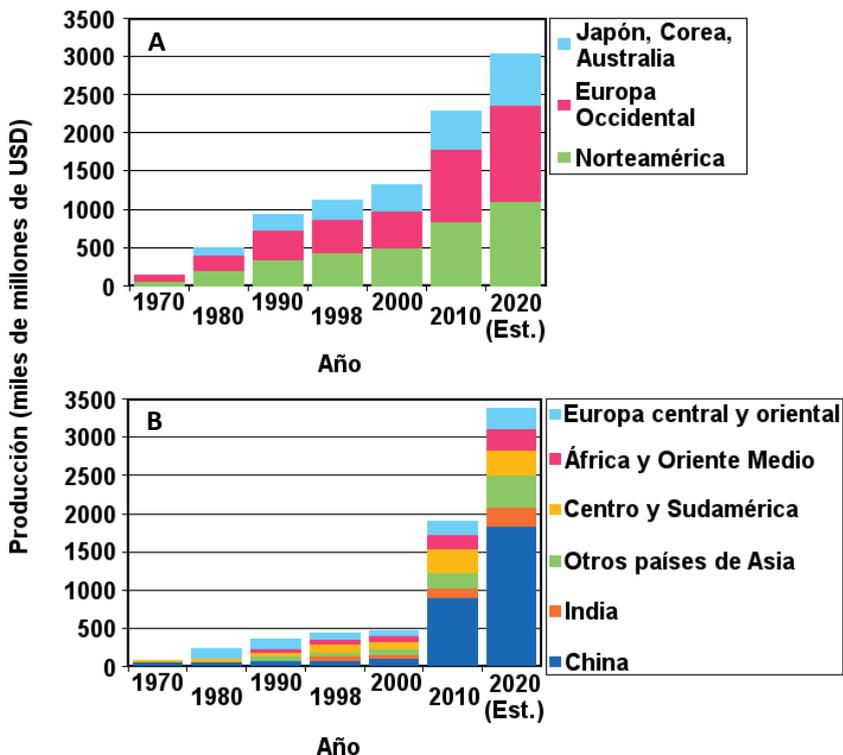


Figura 1.1 Producción de la industria química. Regiones desarrolladas (A) y regiones en desarrollo y países con economías en transición (B) ^[1].

Tales preocupaciones han llevado a la búsqueda de alternativas más seguras y de menor impacto ambiental. Considérese, por ejemplo, las dos principales invenciones de Thomas Midgley Jr., descrito por J.R. McNeill como el organismo individual que ha tenido el mayor impacto sobre la atmósfera, más que cualquier otro en la historia de la tierra^[5], el tetraetilo de plomo y los clorofluorocarbonos. A finales de la década de 1910 empezó una búsqueda de una solución al problema de detonación en los motores de gasolina, el cual se debía al bajo número de octano de la gasolina empleada, lo que ocasionaba su fácil ignición. Para solucionarlo, Midgley y sus colegas concibieron el uso del tetraetilo de plomo como aditivo para la gasolina^[6]. Por otro lado, en 1930, reportaron la obtención de un nuevo tipo de fluidos refrigerantes, la familia de los clorofluorocarbonos (CFC), no inflamables y de muy baja toxicidad comparados con los empleados hasta entonces^[7]. Con el tiempo, estas dos sustancias fueron prohibidas, la primera de ellas por la elevada toxicidad del plomo y la segunda por un inesperado fenómeno: los CFC tienen la capacidad de destruir la capa de ozono presente en la alta atmósfera. En la actualidad, la

industria química ha sustituido estos productos con alternativas funcionales, seguras y de menor impacto ambiental, por ejemplo, se han modificado los procesos en las refinerías de petróleo para obtener gasolinas de mayor octanaje^[8].

El desafío para la industria química radica en concebir nuevas rutas sintéticas que usen materias primas alternativas a las petroquímicas, aumenten la selectividad de los procesos, empleen condiciones y solventes que minimicen el consumo de energía y que generen sustancias menos tóxicas e inherentemente seguras. Así pues la síntesis ideal debe ir más allá de criterios meramente económicos y debe tomar en consideración aspectos ambientales y de salud y seguridad (Fig. 1.2)^[9].



Figura 1.2 La síntesis ideal

Es en este contexto que surge la “Química Sostenible” (Green Chemistry), un término acuñado por Paul Anastas, científico de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos. En 1993 esta entidad adoptó oficialmente el nombre “US Green Chemistry Program” para su iniciativa relacionada con la Química Sostenible, la cual ha servido de apoyo para diferentes actividades como el galardón “Presidential Green Chemistry Challenge” y la conferencia anual “Green Chemistry and Engineering”^[10]. A mediados de la década de 1990 tanto Italia como el Reino Unido iniciaron estudios especializados en química sostenible y durante la segunda mitad de esa década, Japón organizó la red “Green and Sustainable Chemistry Network (GSCN)”. Los primeros artículos, libros y simposios sobre el tema empezaron a aparecer durante la misma década junto con el surgimiento de revistas especializadas, como “Green Chemistry”, auspiciada por la “Royal Society of

Chemistry” y cuya edición inaugural apareció en 1999. Se consolidaron varios grupos de investigación en diferentes países y la industria química empezó la implementación de los conceptos de la Química Sostenible^[11].

La Química Sostenible no se centra exclusivamente en conceptos tradicionales de eficiencia como el rendimiento, sino que también asigna un valor económico a la eliminación de desechos en la fuente y a evitar el uso de sustancias tóxicas y peligrosas. Una buena definición de la Química Sostenible puede formularse en los siguientes términos^[12]:

La Química Sostenible utiliza eficientemente las materias primas (preferiblemente renovables), elimina los desechos y evita el uso de reactivos y solventes tóxicos y/o peligrosos en la manufactura y aplicación de los productos químicos.

Como una guía para el diseño de productos y procesos que se adapten a los objetivos de la Química Sostenible, en 1998 Paul Anastas y John Warner^[13] formularon los 12 principios de la Química Sostenible:

1. Prevención: Es mejor prevenir la formación de desechos que tratarlos o limpiarlos después de que han sido formados.
2. Economía Atómica: Los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales usados en el proceso dentro del producto final.
3. Síntesis de productos de menor peligrosidad: Siempre que sea factible, las metodologías sintéticas deben diseñarse para usar y generar sustancias que posean una toxicidad pequeña o nula, tanto para el ser humano como para el ambiente.
4. Diseño de productos más seguros: Los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia de sus funciones mientras que se reduce la toxicidad.
5. Solventes y auxiliares más seguros: El uso de sustancias auxiliares (solventes, agentes de separación, etc.) debe hacerse innecesaria siempre que sea posible y estos deben ser inocuos cuando se usen.
6. Diseño para lograr la eficiencia energética: Los requerimientos energéticos deben ser reconocidos por sus impactos ambientales y

económicos y deben ser minimizados. Los métodos sintéticos deben llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente.

7. Uso de materias primas renovables: Las materias primas deben ser renovables siempre que sea técnica y económicamente factible.
8. Reducir la derivatización: La derivatización innecesaria (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físico/químicos) debe evitarse siempre que sea posible.
9. Catálisis: Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible), son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para la degradación: Los productos químicos deben diseñarse de tal forma que al final de su función estos no persistan en el ambiente y se descompongan en productos inocuos.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación: Las metodologías analíticas necesitan ser desarrolladas adicionalmente para permitir el monitoreo y control en tiempo real de los procesos, antes de la formación de sustancias peligrosas.
12. Química inherentemente segura para la prevención de accidentes: Las sustancias y la forma de una sustancia usada en los procesos químicos deben seleccionarse de tal forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluyendo escapes, explosiones y fuegos.

Son variadas las tecnologías que pueden emplearse para que, siguiendo los principios de la Química Sostenible, se logre una aproximación a una síntesis ideal. Entre ellas tenemos la catálisis, la intensificación de procesos, las fuentes de energía alternativas y el uso de fluidos supercríticos. Particularmente relevante es la catálisis, pues, como lo enuncia Ronald Breslow, “Ningún área de estudio impregna tanto la química moderna como el de la catálisis”^[14].

1.2 QUÍMICA SOSTENIBLE Y CATÁLISIS

El aporte de la catálisis a la Química Sostenible no se limita al noveno principio, que la enuncia directamente, sino que contribuye a la prevención de la generación de desechos, mejora la economía atómica, posibilita el empleo de sustancias que tengan baja o ninguna toxicidad y aumenta la eficiencia energética. La catálisis heterogénea, adicionalmente, ofrece la ventaja de una mayor facilidad para la separación de los productos y del catalizador,

disminuyendo el número de etapas adicionales de separación, etapas que aumentan tanto el consumo energético como de solventes o de auxiliares. También se puede lograr la sustitución de catalizadores peligrosos actualmente en uso por otros ambientalmente favorables, como las arcillas o las zeolitas^[15].

La generación de desechos es un asunto particularmente sensible, ya que son estos los que terminan originando problemas de recuperación o tratamiento y, eventualmente, de contaminación. La economía atómica, concepto originalmente introducido por Trost^[16] y que constituye el segundo principio de la química sostenible, es una forma de medir la cantidad de desechos que se pueden generar en una síntesis. Para ilustrar el concepto de economía atómica y los beneficios que la catálisis ofrece en términos de reducción de desechos es útil el estudio de la síntesis del analgésico ibuprofeno, desarrollado por la Boots Company. La síntesis originalmente patentada por la Boots Company (U.S. Pat. 3,385,886), comprende seis pasos de reacción partiendo de isobutilbenceno. La Fig. 1.3 ilustra los seis pasos de síntesis en donde se muestran en color verde los átomos de los reactivos que se incorporan al producto final y en color marrón los que terminan en los productos no deseados. Se puede observar que los átomos de los reactivos que terminan conformando el ibuprofeno son pocos. Para contabilizar esta incorporación se calcula la economía atómica porcentual, la cual es una extensión del concepto de economía atómica de Trost^[17]:

$$\%EA = \frac{PM_{producto}}{\sum PM_{reactivos}} \times 100$$

La Tabla 1.1 muestra los resultados del cálculo de la economía atómica porcentual para la síntesis clásica del ibuprofeno.

	Reactivos		Utilizado en Ibuprofeno		No utilizado en Ibuprofeno	
	Fórmula	PM	Fórmula	PM	Fórmula	PM
1	C ₁₀ H ₄	134	C ₁₀ H ₁₃	133	H	1
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	C ₂ H ₃	27	C ₂ H ₃ O ₃	75
4	C ₄ H ₇ ClO ₂	122.5	CH	13	C ₃ H ₆ ClO ₂	109.5
5	C ₂ H ₅ ONa	68		0	C ₂ H ₅ ONa	68
7	H ₃ O	19		0	H ₃ O	19
9	NH ₃ O	33		0	NH ₃ O	33
12	H ₄ O ₂	36	HO ₂	33	H ₃	3
Total			Ibuprofeno		Subproductos	
	C ₂₀ H ₄₂ NO ₁₀ ClNa	514.5	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	C ₇ H ₂₄ NO ₈ ClNa	308.5

$$\%EA = \frac{PM_{Ibuprofeno}}{\sum PM_{reactivos}} \times 100 = \frac{206}{514.5} \times 100 = 40\%$$

Tabla 1.1 Economía atómica porcentual de la síntesis clásica del ibuprofeno^[17].

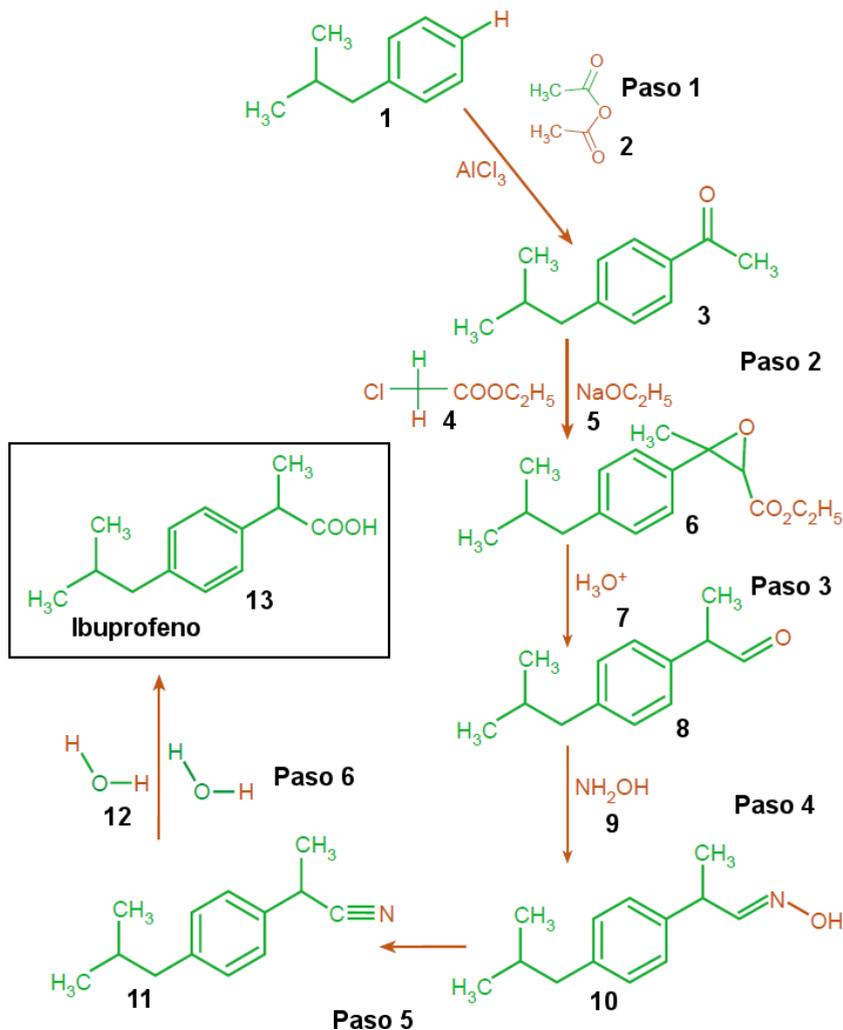


Figura 1.3 Síntesis clásica del ibuprofeno de acuerdo con la Boots Company^[17].

En conclusión, la mayoría de los átomos de los reactivos en esta síntesis, el 60% en masa, se incorporan en los subproductos. Dado que se producen alrededor de 14 millones de kilogramos de ibuprofeno al año, se generarían cerca de 16 millones de kilogramos de residuos al año^[17].

A mediados de los años ochenta del siglo pasado se creó una nueva compañía, la BHC Company, con el propósito de desarrollar una nueva síntesis, sostenible, del ibuprofeno y de distribuir el producto. La nueva síntesis desarrollada por la BHC Company se protegió bajo los números de patente U.S. 4,981,995 y U.S.

5,068,448 y se ilustra en la Figura 1.4. De nuevo, lo átomos de los reactantes que se incorporan en el ibuprofeno se muestran en color verde mientras que los átomos que van a parar a los subproductos aparecen en color marrón.

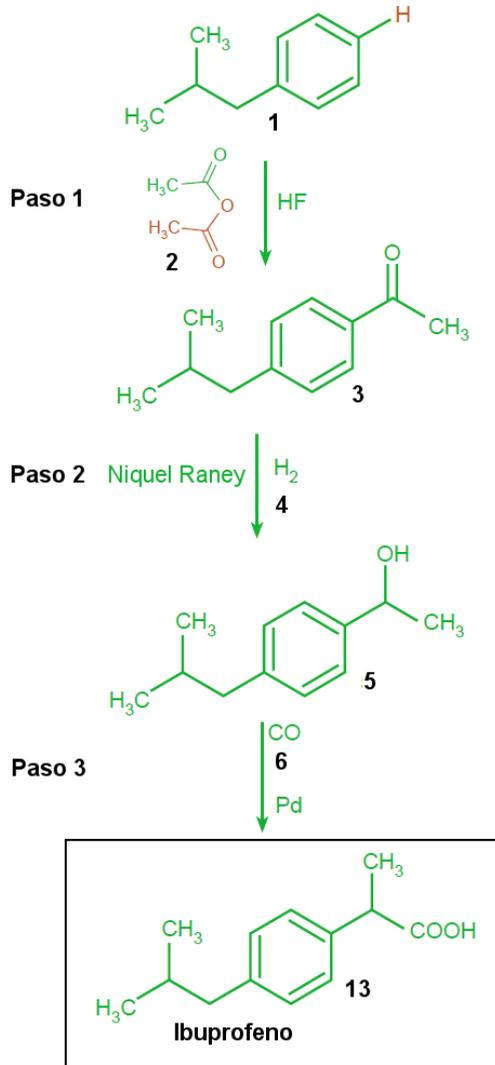


Figura 1.4 Síntesis sostenible del ibuprofeno de acuerdo con la BHC Company^[17].

Las ventajas de esta nueva síntesis se aprecian inmediatamente, pues involucra solamente tres pasos y la incorporación de los átomos de los reactivos en el producto final es más alta que en la síntesis clásica. La economía atómica porcentual alcanza un 77% (ver Tabla 1.2) y si se considera que el ácido acético

generado como subproducto en el paso 1 se recupera, este valor aumenta hasta un 99%. Es evidente que la obtención del ibuprofeno a través de este nuevo método de síntesis previene la formación de millones de kilogramos de subproductos por año, así como también reduce en millones de kilogramos las cantidades de reactivos empleados.

	Reactivos		Utilizado en Ibuprofeno		No utilizado en Ibuprofeno	
	Fórmula	PM	Fórmula	PM	Fórmula	PM
1	C ₁₀ H ₄	134	C ₁₀ H ₁₃	133	H	1
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	C ₂ H ₃ O	43	C ₂ H ₃ O ₂	59
4	H ₂	2	H ₂	2	-	0
6	CO	28	CO	28	-	0
Total	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	266	Ibuprofeno C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	Subproductos C ₂ H ₄ O ₂	60

$$\%EA = \frac{PM_{Ibuprofeno}}{\sum PM_{reactivos}} \times 100 = \frac{206}{266} \times 100 = 77\%$$

Tabla 1.2 Economía atómica porcentual de la síntesis sostenible del ibuprofeno^[17].

Los beneficios de esta nueva síntesis derivan de las etapas catalíticas que se emplean, por ejemplo, el primero de los pasos en las dos síntesis comprende la acilación del isobutilbenceno. Sin embargo, la síntesis clásica usa tricloruro de aluminio en cantidades estequiométricas (que no se tiene en cuenta en la Tabla 1.1) para este paso, lo que genera grandes cantidades de tricloruro de aluminio hidratado como residuo, el cual generalmente tiene como destino un relleno sanitario. Por el contrario, la síntesis sostenible emplea fluoruro de hidrógeno como catalizador, el cual se recupera y se reusa varias veces, al igual que los catalizadores de níquel Raney y de paladio que se emplean en los pasos 2 y 3 de la síntesis sostenible^[17].

También, con el fin de cuantificar la cantidad de subproductos que se generan durante un proceso de síntesis, R. Sheldon formuló en 1980 el Factor E (de “Environmental”), después de analizar el problema de los desechos en una planta de floroglucinol, que tuvo que ser cerrada debido a que los costos de disposición de los desechos se aproximaban al precio de venta del producto. Como se puede observar en la Figura 1.5, el proceso para la obtención del floroglucinol comprende la oxidación del 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) con dicromato de potasio en ácido sulfúrico fumante (óleum), seguida por una reducción de Bechamp con hierro y ácido clorhídrico para generar, después de una decarboxilación *in situ*, el 1,3,5-triaminobenceno. Por último, el

Una de las razones por las cuales el factor E se incrementa dramáticamente al pasar de los productos químicos a granel hacia los productos de química fina y los productos farmacéuticos radica en que estos últimos se componen de moléculas más complejas, que involucran múltiples etapas de síntesis. Sin embargo, esto también es una consecuencia del extendido uso de reactivos estequiométricos en detrimento de los reactivos catalíticos^[19], tal y como se mostró anteriormente para la síntesis del ibuprofeno.

El empleo de catalizadores también puede proveer de alternativas más seguras a ciertos reactivos que se emplean en reacciones de oxidación. La compañía Pharmacia and Upjohn ha mejorado el proceso de síntesis del bisnoraldehído, un intermediario en la síntesis de progesterona y de corticoesteroides, al reemplazar reactivos oxidantes basados en metales pasados como complejos y sales de cromo hexavalente, óxidos de manganeso o sales de plomo, por hipoclorito de sodio y un sistema de catalizador/co-factor (Figura 1.6). La nueva síntesis catalítica reduce los desechos acuosos en un 79% y los desechos no recuperables de solventes orgánicos en un 89%^[20].

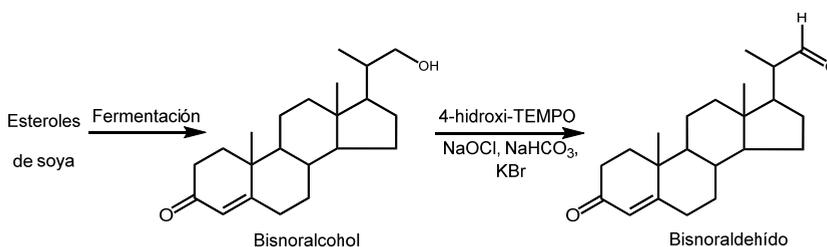


Figura 1.6 Síntesis de bisnoraldehído^[21].

El amplio campo de acción de la catálisis puede permitir el desarrollo de nuevos procesos que satisfagan los principios de la química sostenible, no solo en lo relativo a la disminución en la producción de sustancias de desecho o en la eliminación del empleo de sustancias peligrosas, sino también en otros aspectos que contribuyan al desarrollo de una industria química más eficiente y ambientalmente amigable.

Nuestro grupo de investigación en el Instituto de Tecnología Química ha logrado significativos avances en procesos de síntesis orgánica más sostenibles, fundamentados en la aplicación de la catálisis heterogénea. Una parte de estos desarrollos están relacionados con el empleo del óxido de cerio como catalizador *per se* o como soporte de otras fases activas en una amplia variedad

de reacciones químicas. La siguiente sección se dedica a hacer un recuento de dichos avances que sirven de antecedente al presente trabajo de investigación.

1.3 CATALIZADORES DE ÓXIDO DE CERIO Y DE ORO SOBRE ÓXIDO DE CERIO – ANTECEDENTES EN EL ITQ

La investigación en el Instituto de Tecnología Química en reacciones heterogéneas catalizadas con óxido de cerio y con oro soportado en óxido de cerio se pueden agrupar en cuatro áreas:

- Reacciones de oxidación.
- Reacción de transalquilación de carbonato de propileno.
- Reacciones de acoplamiento.
- Síntesis de carbamatos.

A continuación se describen brevemente las dos primeras de estas áreas. Las dos últimas serán tratadas más extensamente en los capítulos 3 y 4, respectivamente.

1.3.1 Reacciones de oxidación

A pesar de que los catalizadores de oro soportado en óxido de cerio no habían reportado buenos resultados en la reacción de oxidación de monóxido de carbono a baja temperatura, Carretín *et al.*^[22] sugirieron que la actividad del oro podría aumentar al soportarlo sobre óxido de cerio nanocristalino con una distribución de tamaño de partícula muy uniforme. El óxido de cerio nanocristalino se obtuvo por termólisis de una solución acidificada de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ seguida por redispersión de las partículas coloidales. La dispersión se purificó y concentró por ultrafiltración con membrana. Este procedimiento permitió obtener un óxido de cerio con un tamaño de partícula promedio de 3.3 nm determinado por la ecuación de Scherrer y de cerca de 4 nm al determinarlo por técnicas de microscopía TEM. El óxido de cerio nanocristalino así preparado posee un área superficial muy alta, cercana a los $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Empleando un método de deposición-precipitación a temperatura ambiente del oro sobre el óxido de cerio nanocristalino, lograron obtener un catalizador con un contenido de oro de 2.8% en peso, con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 3 a 4 nm aunque se pudieron observar partículas de tan solo 1 nm de diámetro (determinados por TEM).

Este catalizador mostró una velocidad de reacción casi dos veces superior a la mostrada por catalizadores previamente reportados para esta reacción, como el Au/TiO₂ y el Au/FeO₂ cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 10 °C. Adicionalmente, este catalizador mostró una excelente selectividad en la oxidación del CO a CO₂ en presencia de H₂ a 60 °C, lo que permitiría su uso en celdas de combustible.

Posteriormente, Guzmán *et al.*^[23], empleando técnicas espectroscópicas *in situ* como Xanes (X-ray absorption near edge structure), EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), IR e IR-Raman, mostraron que en este tipo de catalizadores de Au/CeO₂ nanocrystalino se formaban dos diferentes especies intermedias, η¹-superóxido y peróxido, encargadas de oxidar el CO a CO₂. Dichas especies reactivas se forman en la interfase entre el metal y el soporte nanocrystalino y no se forman en el CeO₂ preparado convencionalmente, que tiene mayor tamaño de partícula. En un esfuerzo adicional para identificar las especies activas que intervienen en la oxidación del CO a bajas temperaturas sobre el catalizador de Au/CeO₂ nanocrystalino, Concepción *et al.*^[24] mostraron que la actividad catalítica se incrementa con el incremento en la concentración de las especies de oro oxidadas Au⁺ y Au³⁺. Los resultados de la espectroscopia EXAFS mostraron que estas especies oxidadas se relacionan con el perímetro de la interfase entre la partícula de oro y el soporte, por lo que el efecto catalítico del oro en pequeñas partículas se relaciona con la estabilización de las especies oxidadas, así como también de las especies de oro de baja coordinación.

Continuando con la investigación en reacciones de oxidación, Abad *et al.*^[25] reportaron en 2005 la oxidación selectiva de alcoholes. Esta es una reacción muy importante en síntesis orgánica para obtener aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Los métodos clásicos de oxidación emplean reactivos oxidantes inorgánicos en cantidades estequiométricas, como por ejemplo, reactivos de cromo (VI)^[26], por lo que es necesario el desarrollo de procesos más sostenibles. Esto podría conseguirse desarrollando catalizadores altamente activos y selectivos, capaces de trabajar a bajas temperaturas y a presiones cercanas a la atmosférica, en presencia de oxígeno y sin sustancias auxiliares como solventes y bases.

Se conoce que los óxidos inorgánicos son capaces de oxidar estequiometricamente a los alcoholes primarios y secundarios, lo que fundamenta la hipótesis de partida de este trabajo, al proponer la introducción de un co-catalizador sólido que tenga la capacidad de convertir los centros activos estequiométricos del óxido en centros catalíticos. El co-catalizador debe facilitar la reoxidación de los hidruros metálicos generados en la oxidación

estequiométrica generando agua como producto y regenerando el óxido inorgánico original. En consecuencia, se propuso el óxido de cerio, que contiene sitios estequiométricos para la oxidación de los alcoholes, y oro nanoparticulado que puede transferir hidruros reversiblemente. Más específicamente, se emplea el mismo catalizador que el empleado en la oxidación de CO a bajas temperaturas, esto es, nanopartículas de oro de 2-5 nm soportadas en óxido de cerio nanocristalino de tamaño de partícula cercano a los 5 nm. Este catalizador demostró una actividad muy superior a la de otros catalizadores de oro soportado, por ejemplo, sobre óxido de titanio, sobre óxido férrico o sobre carbón activado. Adicionalmente, se observó que al soportar el oro sobre un óxido de cerio convencional, la actividad se reducía notablemente. Como resultado final, la reacción se podía llevar a cabo a bajas temperaturas (50 - 100 °C), a una presión de una atmósfera de O₂ (25 mL/min) y sin emplear solventes ni bases.

La reacción se siguió por espectroscopia IR in situ, observándose la oxidación anaerobia del 2-propanol a acetona y la aparición de bandas IR correspondientes al alcóxido de cerio y al hidruro de cerio. Una vez se introdujo oxígeno al sistema, la banda del hidruro desaparece formándose agua y dejando al óxido de cerio regenerado para empezar un nuevo ciclo catalítico.

Otro importante grupo de alcoholes a nivel industrial son los alcoholes alílicos, los cuales también pueden oxidarse, pero esta debe ser una oxidación quimioselectiva de los grupos hidroxilos, evitando la oxidación, isomerización o polimerización del grupo olefínico. De nuevo, Abad *et al.*^[27] reportan la oxidación quimioselectiva de alcoholes alílicos, a una temperatura de 120 °C, a una presión de oxígeno de 10⁵ Pa y sin emplear solvente. El catalizador empleado también es de oro sobre óxido de cerio nanocristalino, aunque se adiciona un paso de reducción con 1-feniletanol después del paso de deposición-precipitación del oro sobre el CeO₂. El tamaño de partícula del oro sobre el catalizador final está entre 2 y 5 nm.

Girrane *et al.*^[28] expandieron el uso de los catalizadores de oro sobre óxido de cerio nanocristalino al reportar la oxidación aeróbica de oximas a los correspondientes compuestos carbonílicos en ausencia de ácidos. Un ejemplo que ilustra este tipo de reacción es la síntesis comercial de carvona, un aceite esencial usado en la industria de las fragancias. Las carvonas pueden sintetizarse a partir de la carvona oxima, la cual a su vez se obtiene a partir de la reacción entre el limoneno y el cloruro de nitrosilo (ver Figura 1.7). Se ha reportado que los óxidos metálicos, los perácidos, el ozono y otros reactivos oxidantes pueden convertir las oximas en las correspondientes cetonas, sin embargo estos

procesos no son satisfactorios desde el punto de vista de generación de subproductos. Como una mejora al proceso se ha reportado el uso de la titanio silicalita TS-1^[29], la cual cataliza la oxidación de las oximas a compuestos carbonílicos empleando peróxido de hidrógeno. Aunque en esta reacción solamente se produce agua como subproducto, sigue siendo deseable emplear oxígeno en lugar de peróxido de hidrógeno como reactivo oxidante.

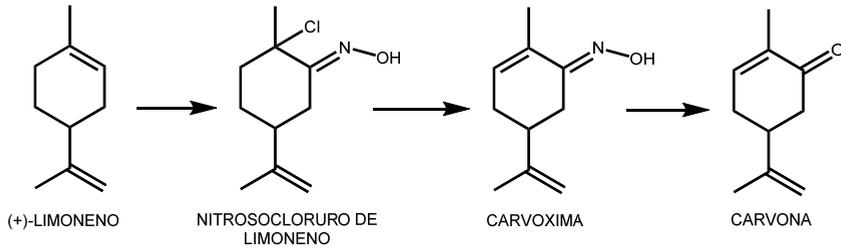


Figura 1.7 Síntesis de carvona a partir de limoneno^[28].

La reacción con oxígeno se llevó a cabo empleando una mezcla 1:1 de etanol:agua como solvente, a una presión de 5 bar de O₂ y una temperatura de 130 °C, empleando un catalizador con 0.72% en peso de oro sobre el óxido de cerio, alcanzándose una conversión del 99% de la carboxima y una selectividad a la carvona del 100% a las 5 horas de reacción.

La sustitución de fuentes no renovables de materias primas es otra área de estudio de la química sostenible en donde han encontrado aplicación los catalizadores de oro sobre óxido de cerio. Se ha reportado que el ácido 2,5-furandicarboxílico, un derivado del 5-hidroxi-metil furfural (HMF) el cual, a su vez, se obtiene a partir de la fructosa, puede reemplazar una parte del ácido tereftálico en la síntesis de polímeros^[30]. Sin embargo la obtención del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) es difícil de lograr, debido a la baja solubilidad de este ácido en la mayoría de los solventes industriales. No obstante, esta dificultad puede evitarse si se sustituye al FDCA por su éster metílico, el dimetilfuroato (DMF), el cual es soluble en la mayoría de los solventes comunes. Casanova *et al.*^[31] reportaron el desarrollo de un proceso en una etapa para la oxidación-esterificación del HMF para obtener el DMF. La reacción se lleva a cabo en metanol, a 130 °C y 10 bares de O₂, usando un catalizador de oro depositado en óxido de cerio nanocristalino. El seguimiento de la reacción en el tiempo permitió elaborar el esquema de reacción mostrado en la Figura 1.8. El catalizador de Au/CeO₂ mostró una alta actividad para la obtención del DMF, logrando conversiones de 99% del HMF en 5 horas con una selectividad mayor del 99% al DMF. Adicionalmente mostró una alta estabilidad, pudiendo

separarse fácilmente del medio de reacción y reusarse en, al menos, 5 ciclos de reacción con una pequeña pérdida de actividad pero manteniendo la alta selectividad al DMF.

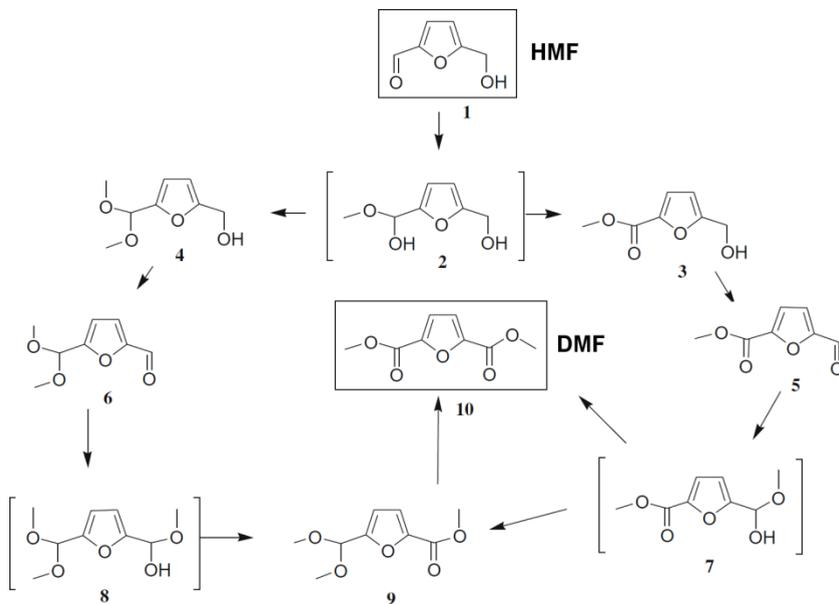


Figura 1.8 Esquema de la reacción de oxidación-esterificación del hidroximetil furfural^[31].

En un desarrollo adicional de esta metodología catalítica empleando Au/CeO₂, el mismo grupo de investigadores logró la síntesis en una sola etapa del FDCA a partir del HMF^[32]. En este caso se empleó agua como solvente en presencia de NaOH, a 65 °C y una presión de 10 bares de O₂. El esquema de reacción propuesto en este caso se puede observar en la figura 1.9.

El catalizador mostró resultados superiores a los obtenidos con un catalizador de Au/TiO₂ previamente reportado, alcanzando un rendimiento al FDCA >99% a conversión total de HMF. Adicionalmente, se encontró que al llevar a cabo la reacción siguiendo un procedimiento en dos etapas, a diferentes temperaturas, se reduce la degradación del sustrato y se incrementa la durabilidad del catalizador.

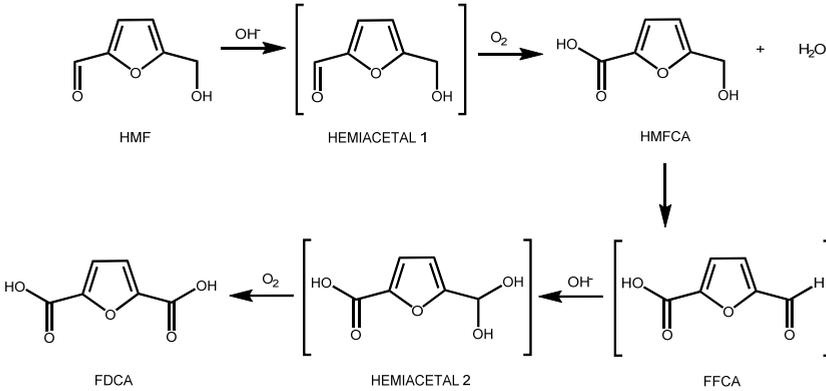


Figura 1.9 Esquema de la reacción de oxidación del HMF en medio acuoso^[32].

1.3.2 Reacción de transesterificación de carbonato de propileno

El fosgeno es un reactivo altamente tóxico que se emplea a nivel industrial en la síntesis de productos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos. Se ha propuesto su sustitución en todos estos procesos por un reactivo mucho menos tóxico, el dimetilcarbonato (DMC)^[33]. Un proceso para la obtención de dicho DMC podría transcurrir a través de una ruta en dos etapas, en la que se obtendría un carbonato cíclico intermedio, el cual se sometería a una transesterificación con metanol. Por esta vía de síntesis, junto al DMC se producen cantidades estequiométricas de 1,2-propanodiol, el cual puede emplearse en la formulación de poliuretanos. En la actualidad, la apertura hidrolítica del óxido de propileno es un importante proceso industrial que puede acoplarse con la síntesis del DMC, como se puede observar en la Figura 1.10.

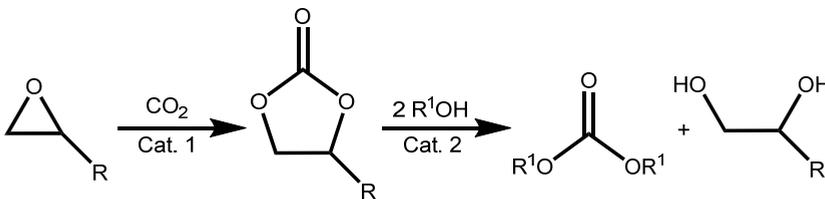


Figura 1.10 Síntesis de dialquil carbonatos a partir de epóxidos^[34].

Juarez *et al.*^[34] estudiaron la segunda de las reacciones descritas anteriormente y encontraron que las nanopartículas de oro mejoran significativamente la actividad catalítica del óxido de cerio nanoparticulado para promover la tranquilación del carbonato de propileno con metanol para formar el DMC. En una primera etapa, determinaron que el óxido de cerio nanocristalino como catalizador mostraba la formación del DMC con una selectividad del 30% a una conversión de 33% del carbonato de propileno. Partiendo de la idea de que el grupo carbonilo del carbonato de propileno podría interactuar con el Au/CeO₂ de la misma manera que lo hace el CO, con las vacantes de oxígeno de la red cristalina, estos investigadores iniciaron una segunda etapa del estudio, haciendo reaccionar el carbonato de propileno con metanol, catalizado por el Au/CeO₂. Este catalizador permitió aumentar los rendimientos de la reacción en comparación al óxido de cerio, alcanzando una selectividad a DMC del 55% a una conversión del 63% de carbonato de propileno, a 140 °C y un tiempo de reacción de seis horas. Mayores tiempos de reacción ocasionaron una disminución de la selectividad al DMC, indicando que este compuesto no es estable bajo las condiciones de reacción estudiadas en presencia del catalizador de Au/CeO₂.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNEP, *Global Chemicals Outlook: Towards Sound Management of Chemicals*, Nairobi, Kenya, **2012**.
- [2] G. Rothenberg, *Catalysis, Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, **2008**.
- [3] M. F. d. S. Porto, C. M. d. Freitas, *Risk Analysis*, **1996**, *16*, 19-29.
- [4] M. González, A. Uriarte, R. Pozo, M. Collins, *Marine Pollution Bulletin*, **2006**, *53*, 369-374.
- [5] M. Bess, *Journal of Political Ecology*, **2002**, *9*.
- [6] H. E. B. Viana, P. A. Porto, *Journal of Chemical Education*, **2013**, *90*, 1632-1638.
- [7] T. Midgley, A. L. Henne, *Industrial & Engineering Chemistry*, **1930**, *22*, 542-545.
- [8] V. Thomas, A. Kwong, *Energy Policy*, **2001**, *29*, 1133-1143.
- [9] J. H. Clark, *Green Chemistry*, **1999**, *1*, 1-8.
- [10] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, **2007**.
- [11] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 686-694.
- [12] R. A. Sheldon, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry*, **2000**, *3*, 541-551.
- [13] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [14] R. Breslow, *Chemistry today and tomorrow : the central, useful, and creative science*, American Chemical Society ; Jones and Bartlett, Washington, DC; Boston, **1997**.
- [15] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *221*, 3-13.
- [16] B. M. Trost, *Science*, **1991**, *254*, 1471-1477.
- [17] M. C. Cann, M. E. Connelly, A. C. Society, U. S. E. P. Agency, *Real-world Cases in Green Chemistry*, American Chemical Society, **2000**.
- [18] R. A. Sheldon, *Green Chemistry*, **2007**, *9*, 1273-1283.
- [19] R. A. Sheldon, *Chemical Communications*, **2008**, 3352-3365.
- [20] en *Pharmacia and Upjohn Inc. The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program. Summary of 1996 Award Entries and Recipients*, US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, **1996**, p. 18.
- [21] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *221*, 3-13.
- [22] S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puentes, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 2538-2540.
- [23] J. Guzman, S. Carrettin, J. C. Fierro-Gonzalez, Y. Hao, B. C. Gates, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, 4778-4781.
- [24] P. Concepción, S. Carrettin, A. Corma, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *307*, 42-45.

- [25] A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, 4066-4069.
- [26] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G.-J. ten Brink, A. Dijkstra, *Accounts of Chemical Research*, **2002**, *35*, 774-781.
- [27] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. García, *Chemical Communications*, **2006**, 3178-3180.
- [28] A. Gorrane, A. Corma, H. García, *Journal of Catalysis*, **2009**, *268*, 350-355.
- [29] R. Joseph, A. Sudalai, T. Ravindranathan, *Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 5493-5496.
- [30] C. Moreau, M. Belgacem, A. Gandini, *Topics in Catalysis*, **2004**, *27*, 11-30.
- [31] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *Journal of Catalysis*, **2009**, *265*, 109-116.
- [32] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 1138-1144.
- [33] P. Tundo, M. Selva, *Accounts of Chemical Research*, **2002**, *35*, 706-716.
- [34] R. Juárez, A. Corma, H. García, *Green Chemistry*, **2009**, *11*, 949-952.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es el de desarrollar nuevos procesos catalíticos basados en catalizadores de CeO_2 y de Au/CeO_2 que contribuyan al avance de la química sostenible.

De acuerdo con este objetivo, se abordará el estudio de la reacción de formación de enlaces C-C de Sonogashira catalizada con catalizadores heterogéneos de Au/CeO_2 con los objetivos de:

1. Determinar las especies catalíticamente activas a partir de un estudio teórico sobre diferentes modelos de catalizadores de Au/CeO_2 .
2. Proponer un mecanismo de reacción basado en las conclusiones del estudio teórico y validarlo por medio de un estudio cinético de la reacción.
3. Sintetizar catalizadores de Au/CeO_2 con diferentes concentraciones de especies activas de oro para corroborar las conclusiones del estudio teórico.

La segunda parte de la tesis estudiará la reacción de formación de enlaces C-N en la carbamoylación del diaminotolueno y el dimetilcarbonato, en donde se persiguen los objetivos de:

1. Estudiar teóricamente la influencia de los planos cristalinos expuestos por el óxido de cerio la actividad y selectividad catalítica para la reacción de carbamoylación.
2. Sintetizar nanocristales de óxido de cerio que expongan preferencialmente las facetas cristalinas estudiadas con el modelo teórico y evaluar su desempeño en la reacción de carbamoylación.

Por último se profundizará el estudio de la formación de enlaces N-N a través de la formación de azocompuestos a partir de nitrocompuestos aromáticos empleando catalizadores heterogéneos, persiguiendo el objetivo de:

1. Obtener azocompuestos aromáticos a partir de nitrocompuestos aromáticos en una sola etapa de acoplamiento reductivo.
2. Estudiar la posibilidad de utilizar un catalizador sólido activo y selectivo en la reacción de Mills para obtener azocompuestos aromáticos simétricos y asimétricos a partir de nitrosocompuestos y anilinas sin necesidad de adicionar un ácido al medio de reacción.

CAPÍTULO 3

FORMACIÓN DE ENLACES C-C

**IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES CATALÍTICAS
ACTIVAS EN LA REACCIÓN DE SONOGASHIRA
EMPLEANDO CATALIZADORES DE ORO SOBRE
ÓXIDO DE CERIO.**

3.1 INTRODUCCIÓN

La reacción de Sonogashira es una importante ruta sintética para la preparación de alquinos difuncionalizados los cuales son importantes intermediarios para la obtención de polímeros, medicamentos y productos naturales^[1]. Descrito por primera vez en 1975^[2], el acoplamiento de Sonogashira involucra la reacción en fase homogénea, catalizada por un complejo orgánico de Paladio, entre un halogenuro de arilo o de vinilo, o de un triflato, con un alquino terminal, en presencia de una amina (en exceso o como disolvente) y de un co-catalizador de Cu^I, lo que permite que la reacción se verifique a temperatura ambiente, mejorando los estudios previos de Heck^[3] y Cassar^[4], quienes, empleando complejos de paladio–fosfina como catalizadores, lograron la misma reacción empleando temperaturas cercanas a 100 °C. La Figura 3.1 presenta un esquema de dichas metodologías.

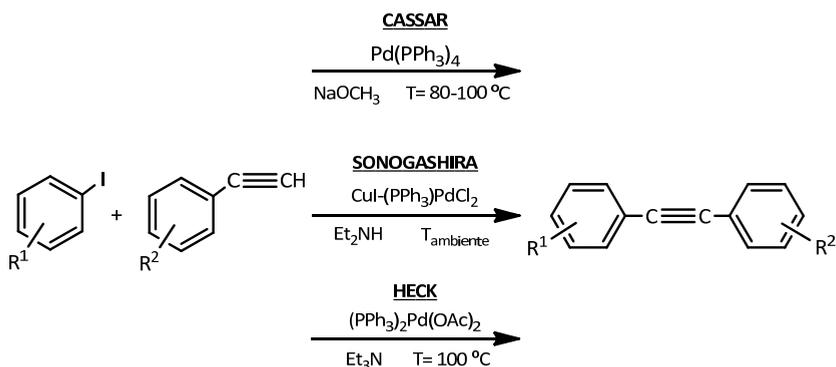


Figura 3.1. Síntesis catalizada de derivados del acetileno según Sonogashira^[2], Heck^[3] y Cassar^[4].

Aunque se desconoce el mecanismo exacto de la reacción homogénea co-catalizada con cobre, se cree que está transcurre a través de dos ciclos catalíticos independientes^[5], como se muestra en la Figura 3.2. El ciclo catalítico del paladio empieza con un paso usualmente rápido, la adición oxidativa del compuesto R¹-X (R¹= arilo, hetarilo, vinilo; X= I, Br, Cl, OTf) sobre el catalizador de Pd⁰ generado *in situ* a partir del complejo de paladio inicial. Posteriormente, en una segunda etapa, el ciclo del paladio se conecta con el ciclo del cobre, el co-catalizador, para efectuar la transmetalación del acetiluro de cobre generado en dicho ciclo para formar la especie R¹Pd(-C≡CR²)L₂ la cual, por eliminación reductiva, genera el alquino difuncional y regenera el catalizador. Usualmente esta etapa de transmetalación es la más lenta de todas, fijando la velocidad de

la reacción global. El segundo ciclo catalítico, el del cobre, es igualmente poco comprendido. Se supone que la base, una amina casi siempre, tiene la capacidad de eliminar el protón acetilénico del alquino terminal para formar el acetiluro de cobre al reaccionar con la sal de cobre (I). Sin embargo las bases generalmente usadas en la reacción no tienen un carácter básico lo suficientemente fuerte como para deprotonar el alquino, por lo que se ha sugerido^[6] la formación de un complejo entre el alquino y la sal de cobre que facilita la extracción del protón al aumentar su carácter ácido.

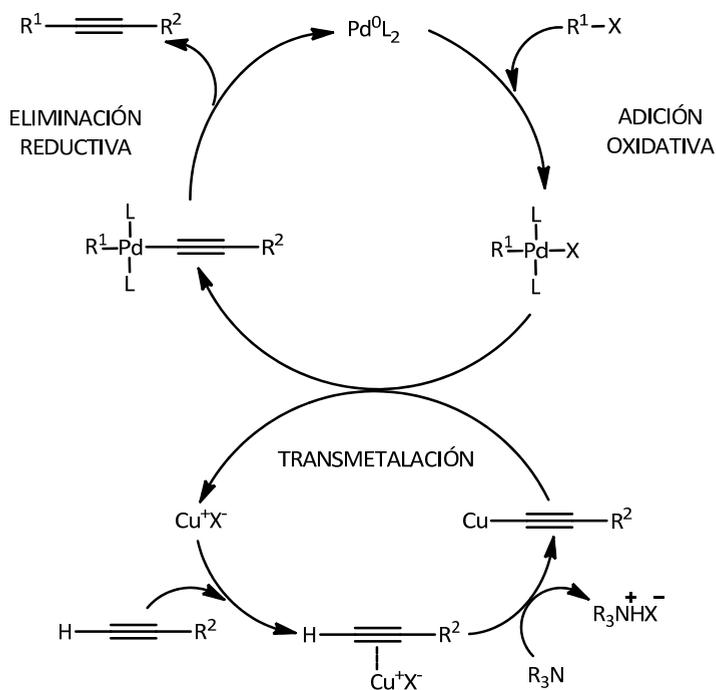


Figura 3.2. Ciclo catalítico para la reacción de Sonogashira en fase homogénea catalizada con un complejo de paladio, empleando cobre como co-catalizador y una amina terciaria actuando como base^[5].

La adición de una sal de cobre en el sistema de reacción presenta varias desventajas pues además de tratarse de un compuesto de difícil recuperación al final de la reacción, puede promover el homo-acoplamiento de los alquinos terminales (reacción de Glaser) afectando la selectividad del proceso^[7]. Debido a estos inconvenientes se han dedicado intensos esfuerzos al desarrollo de una metodología que evite el uso de las sales de cobre: la llamada reacción de

Sonogashira libre de cobre. De nuevo, el mecanismo no es del todo conocido, especialmente la etapa de deprotonación del alquino pues, como se mencionó anteriormente, las bases empleadas no son lo suficientemente fuertes para eliminar el protón del alquino terminal. Así, se considera que en la síntesis libre de cobre el primer paso consiste en la adición oxidativa de la especie R^1-X al complejo de Pd^0 seguida por el acomplejamiento del alquino terminal desplazando uno de los ligandos del complejo formado en la primera etapa. Este nuevo complejo es fácilmente deprotonado por la amina para formar un nuevo complejo $R^1Pd(-C\equiv CR^2)L_2$ el cual da origen al producto final del acoplamiento en la etapa final de eliminación reductiva, regenerando el catalizador de Pd^0 (Figura 3.3)^[5].

Otra importante innovación consiste en el uso de catalizadores heterogéneos que permitan la recuperación de la costosa fase activa al final de la reacción. En el caso del paladio se han desarrollado diferentes tipos de catalizadores heterogéneos: metalodendrímicos^[8], complejos anclados a polímeros^[9] o arcillas^[10], ligandos poliméricos^[11], ligandos dinitrogenados anclados en sílica gel^[12], óxidos mixtos de aluminio y magnesio derivados de hidrotalcitas con cantidades variables de paladio^[13] y nanopartículas de paladio soportadas en carbón activo sin el uso de ligandos^[14].

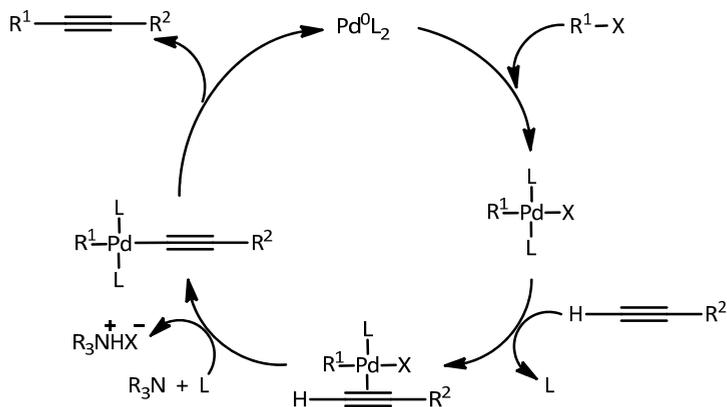


Figura 3.3. Ciclo catalítico para la reacción de Sonogashira libre de cobre^[5].

Por otra parte, la intensa investigación desarrollada en los últimos años con catalizadores homogéneos y heterogéneos de oro ha demostrado la enorme versatilidad de este metal en diferentes tipos de transformaciones orgánicas incluyendo varias reacciones de acoplamiento C-C^[15]. Empleando catalizadores homogéneos de Au^I con ligandos del tipo base de Schiff, se reportó la reacción

entre iodobenceno y alquinos terminales aromáticos, logrando una buena actividad y selectividad, similar a la mostrada por complejos de Pd^0 y Pd^{II} ^[16]. Este estudio también menciona que los catalizadores homogéneos de Au^{III} catalizan principalmente la reacción de acoplamiento del alquino. Otro sistema catalítico estudiado fue la combinación del AuI con dppf (1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno) para catalizar la reacción entre alquinos terminales y bromuros e ioduros de arilo, con excelentes rendimientos. Además de estudiar el efecto de diferentes tipos de ligando, también analizan los efectos del solvente, de la base, del tipo de complejo formado (Au^0 , Au^{I} , y Au^{III}), de la temperatura y de los sustituyentes presentes tanto en el alquino como en el halogenuro. Es de resaltar que en este estudio se reporta que todas las especies de oro son activas, aunque el Au^{I} procedente del AuI sería más activo^[17].

En cuanto a los catalizadores heterogéneos, las nanopartículas de oro depositadas sobre óxido de cerio nanocristalino (Au/CeO_2)^[18] catalizan la reacción entre el iodobenceno y el fenilacetileno en DMFA usando carbonato de potasio como base, con una alta selectividad hacia el producto de acoplamiento (Figura 3.4).

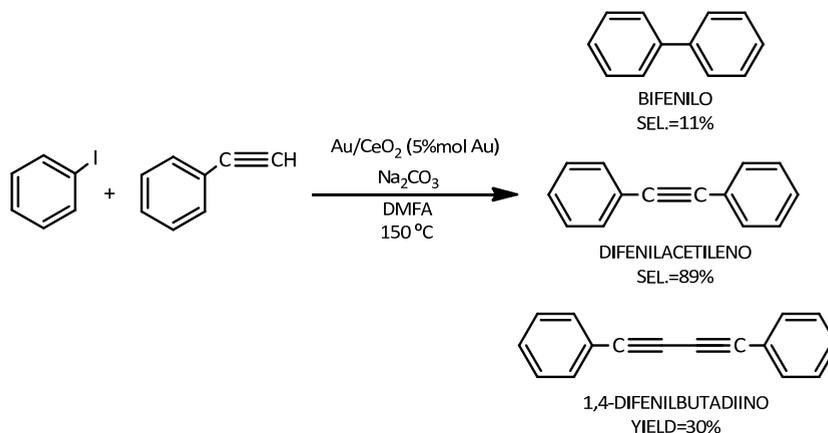


Figura 3.4. Reacción de Sonogashira catalizada con Au/CeO_2 , 5% molar de Au, DMFA como solvente, Na_2CO_3 como base, $T=150^\circ\text{C}$ ^[18].

Según los análisis de XPS^[18], dicho catalizador presenta tres diferentes especies de oro en su superficie: Au^0 , Au^{I} , Au^{III} . Para determinar el papel de cada una de ellas en la reacción de acoplamiento se hicieron reaccionar partículas de oro coloidal (Au^0) y complejos de oro (Au^{I} y Au^{III}) con ligandos del tipo bases de Schiff. Extendiendo los resultados de los experimentos en fase homogénea a los

del catalizador heterogéneo, se concluyó que la especie catiónica Au^{I} es selectiva a la reacción de Sonogashira; el Au^{III} catiónico no cataliza dicha reacción pero sí el homoacoplamiento del fenilacetileno y el Au^0 es inactivo^[18].

Un enfoque diferente para la obtención de un catalizador heterogéneo contempla la heterogenización de complejos de Au^{I} y Au^{III} con carbenos sobre MCM-41 (silica mesoporosa, área BET= 1030 m²/g). En el caso de los complejos de Au^{I} se alcanzaron rendimientos moderados (10-34%) aunque con una alta selectividad (99%) al producto de acoplamiento del iodobenceno con diferentes alquinos, mientras que los catalizadores de Au^{III} produjeron principalmente el producto de homoacoplamiento del alquino. Se comprobó la reusabilidad de los catalizadores en cuatro reacciones consecutivas sin pérdida de actividad^[19].

A la vista de los avances obtenidos empleando oro como catalizador y del hallazgo de que los resultados previamente reportados para la reacción de Suzuki “libre” de catalizadores de metales de transición podrían originarse en contaminaciones del orden de 50 ppb de paladio^[20] (Figura 3.5), se planteó una controversia sobre la capacidad catalítica del oro en la reacción de Sonogashira.

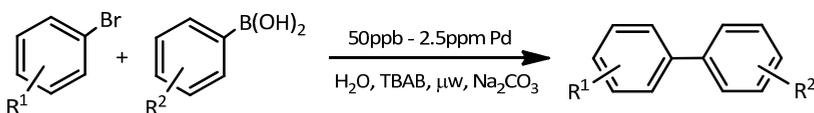


Figura 3.5. Reacción de Suzuki catalizada con Pd^[20].

Las objeciones presentadas se basan en el hecho de que los complejos de Au^{I} son incapaces de activar el ioduro de arilo de la misma forma en que lo hace el paladio en la etapa de adición oxidativa del ciclo catalítico generalmente aceptado (ver Figura 3.2), por lo que sería necesaria la presencia del paladio, que activaría al ioduro de arilo mientras que el Au^{I} participaría en la reacción ejecutando el papel de co-catalizador, normalmente asignado al Cu^{I} , activando el alquino^[21].

La controversia ha sido superada gracias a un nuevo estudio en el que la actividad catalítica se asigna inequívocamente a las nanopartículas de oro. En el caso de las nanopartículas de oro sobre óxido de cerio se aportaron evidencias de tipo cinético que respaldan la existencia de una actividad intrínseca del oro en la reacción de acoplamiento entre el iodobenceno y el fenilacetileno. Además se refuerza dicha tesis con los resultados obtenidos al emplear un precursor de

oro de alta pureza (99.999% de oro). En cuanto a los complejos homogéneos se señala la existencia de un periodo de inducción previo a la verificación de la reacción, lo que significa que el verdadero catalizador en este caso son nanopartículas de oro derivadas del complejo de Au^I que nuclean y crecen durante dicho periodo de inducción. Por último, los cálculos empleando la teoría del funcional de densidad (DFT) muestran que la energía de activación requerida para la disociación del iodobenceno en el complejo Au^I es muy alta, 31.6 kcal/mol, mientras que el mismo proceso de disociación sobre una nanopartícula de oro de aproximadamente un nanómetro de diámetro es más factible, con una energía de activación calculada de 11.3 kcal/mol^[22].

De esta forma aparece establecido un escenario general en el que el oro es un catalizador activo para la reacción de Sonogashira con capacidad de activar el enlace C-X del halogenuro de arilo bien sea como nanopartículas depositadas sobre óxidos metálicos^[18, 22-23] o bien como una superficie extendida^[24]. Igualmente tiene la capacidad de efectuar la deprotonación del carbono acetilénico terminal, aunque en este caso la presencia de una base posiblemente promueva la reacción, al facilitar la abstracción del protón ligeramente ácido del alquino^[18, 24-25]. Además del acoplamiento de Sonogashira, existen dos reacciones más en competencia; los homoacoplamientos de cada uno de los reactivos: del halogenuro de arilo para formar bifenilos y del alquino para formar di-alquinos sustituidos, ver Figura 3.4.

3.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y DE LOS OBJETIVOS

Son numerosos los factores que regulan funcionamiento de un catalizador heterogéneo de oro soportado sobre óxidos metálicos: el tamaño y la forma de las nanopartículas, el estado de oxidación del oro, la transferencia de carga desde o hacia el soporte y la existencia de sitios activos generados por la interacción entre el oro y el soporte. La magnitud de la influencia de cada uno de estos factores sobre la actividad y la selectividad del catalizador suele ser difícil de determinar. Sin embargo, un programa basado en la identificación de las especies catalíticamente activas puede conducir a una mejor comprensión de las etapas involucradas en el ciclo catalítico, a la formulación de mecanismos de reacción plausibles y en última instancia, al diseño y síntesis de sistemas catalíticos óptimos para cada reacción.

El oro soportado sobre óxidos metálicos ha sido reportado como catalizador en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno (IB) y el fenilacetileno (PA), un sistema modelo ampliamente usado, con diferentes resultados de actividad y selectividad. Nanopartículas de oro sobre óxido de cerio nanocrystalino poseen una selectividad del 89% al producto de acoplamiento, difenilacetileno (DPA), y del 11% al producto de homoacoplamiento del iodobenceno, el bifenilo (BP). En cuanto al producto del homoacoplamiento del PA, el 1,4-difenilbutadieno (1,4-DPB), se reportó un rendimiento del 30%^[18]. Como ya se ha señalado, un monocristal de Au (111) también puede efectuar el acoplamiento aunque la selectividad hacia el DPA es de solo un 10%, mientras que para los productos de homoacoplamiento BP y 1,4-DPB es de 80% y 10 % respectivamente^[24]. Catalizadores de Au/SiO₂ y de Au/TiO₂ muestran selectividades igualmente bajas hacia el DPA, 38% y 13% respectivamente, aunque dichos catalizadores no promueven el homoacoplamiento del PA^[26]. Otros óxidos de metales de transición empleados como soporte han sido el BaO y el Al₂O₃ pero generan selectividades al DPA más bajas que los catalizadores soportados en La₂O₃, 62% y 65% versus 82%^[23]. Estos resultados sugieren que el óxido de cerio y el óxido de lantano favorecen la selectividad de la reacción. Inicialmente se sugirió que la presencia de centros catiónicos de Au^I presentes en los catalizadores de Au/CeO₂ serían los responsables de la selectividad del catalizador^[18] pero otro estudio empleando catalizadores de Au/La₂O₃ obtenidos por dos métodos diferentes (el primero de ellos estabiliza las especies catiónicas Au^I y Au^{III} y el segundo genera únicamente nanopartículas reducidas de Au⁰), mostró que las especies catiónicas eran del todo inactivas asignando toda la actividad y selectividad a las especies de oro reducidas. Adicionalmente, las nanopartículas de Au⁰ depositadas sobre otros óxidos como BaO y Al₂O₃ aunque activas fueron menos selectivas que aquellas depositadas sobre CeO₂ y La₂O₃^[23].

Así pues, el objetivo principal de nuestro trabajo se centró en la identificación de las especies catalíticamente activas en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno empleando catalizadores de oro soportados en óxido de cerio. Con ello buscábamos conseguir una mayor comprensión de las etapas elementales involucradas, tanto en el acoplamiento cruzado como en los respectivos homoacoplamientos, que permitieran explicar los diferentes resultados reportados en la literatura y conseguir el diseño y preparación de catalizadores heterogéneos selectivos basados en nanopartículas de oro.

Para lograr dicho objetivo hemos utilizado en primer lugar herramientas teóricas, aplicadas sobre varios modelos de especies de oro, catiónicas o neutras, y con diferentes entornos de coordinación. Hemos investigado las especies catalíticamente activas en cada una de las etapas elementales de la

reacción, es decir, en la adsorción y disociación de los reactantes y en los acoplamientos de los fragmentos formados (ver Figura 3.6). Posteriormente se ha efectuado un estudio cinético de la reacción de Sonogashira cuyos resultados deberían validar, o no, el mecanismo de reacción propuesto teóricamente. Finalmente, y de acuerdo con los resultados obtenidos, se prepararon y caracterizaron varios catalizadores de Au/CeO₂ con diferentes concentraciones de especies catiónicas y neutras y se evaluó su actividad y selectividad en la reacción de Sonogashira y en las reacciones de homoacoplamiento.

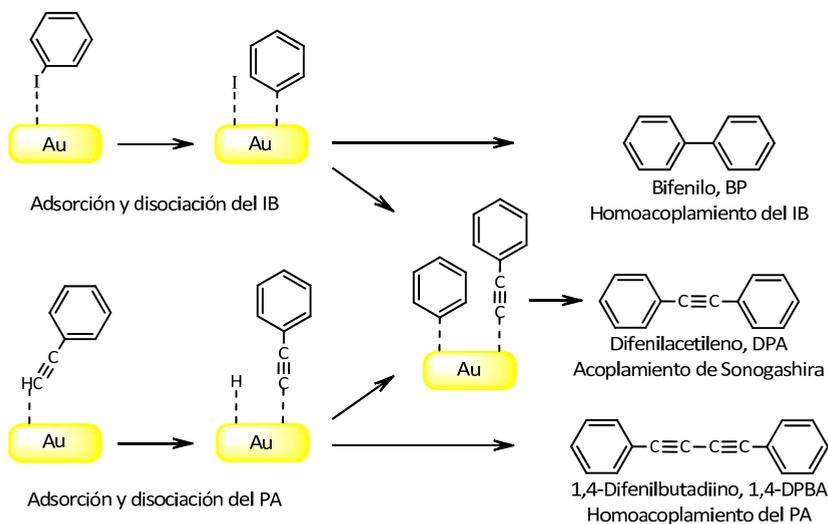


Figura 3.6. Etapas elementales del acoplamiento de Sonogashira entre el iodobenceno (IB) y el fenilacetileno (PA) y de los homoacoplamientos respectivos, mostrando las etapas elementales de adsorción, disociación y acoplamiento.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Estudio teórico del mecanismo de reacción

El análisis de cada una de las etapas elementales (Figura 3.6) sobre cuatro diferentes modelos de catalizadores de oro de complejidad creciente se llevó a cabo empleando la teoría del funcional de densidad (DFT). Detalles de los

cálculos de DFT se pueden encontrar en la sección 7.2.4.1 y en el Capítulo 7, Técnicas Experimentales.

El primero de estos modelos es una superficie plana correspondiente a la cara cristalina (111) del oro con átomos altamente coordinados y neutros (Au^0) y que pretende simular el comportamiento de las fases cristalinas presentes en las nanopartículas de oro mayores de 5nm de diámetro, habitualmente encontradas en los catalizadores de oro soportados (Figura 3.7A).

El segundo modelo es el de una partícula de aproximadamente 1nm de diámetro compuesta por 38 átomos de oro de baja coordinación y carga neutra Au_{38} (Figura 3.7B).

El tercer modelo es también una partícula de Au_{38} pero parcialmente oxidada, Au_{38}O_2 , en donde además de los átomos de oro neutros se pueden identificar dos tipos diferentes de átomos de oro cargados positivamente: uno de ellos con una estructura y una carga eléctrica (+0.48e) muy similar a la del óxido, pues está directamente enlazado a dos átomos de oxígeno, y el otro representando a los cuatro átomos de oro que están, cada uno de ellos, enlazados a un oxígeno lo que genera sobre ellos una carga eléctrica neta positiva (+0.20e) (Figura 3.7C).

El cuarto y último modelo corresponde a una situación más ajustada a la realidad del sistema catalítico. En efecto, este modelo está formado por un cilindro de oro de tamaño nanométrico depositado sobre una superficie parcialmente reducida del óxido de cerio, más específicamente, sobre la cara cristalina (111), la de mayor estabilidad termodinámica. La carga total del Au en la celda del modelo de Au/CeO_2 es positiva y elevada, +4.15e. En este modelo se pueden identificar átomos de oro neutros, con cargas netas entre -0.1e y 0.1e, fundamentalmente en la cara superior del cilindro, y especies positivamente cargadas, $\text{Au}^{\delta+}$, que interactúan con átomos de oxígeno en los contornos del cilindro de oro y en la cara inferior del mismo. Los átomos de oro de la cara inferior son menos accesibles que los de los contornos y poseen cargas tan altas como +0.65e (Figura 3.7D).

La Tabla 3.1 enumera las cargas calculadas con el método de Bader para cada una de las especies presentes en cada uno de los modelos y permite compararlas con las cargas calculadas para los dos diferentes tipos de óxidos estequiométricos de oro, Au^I y Au^{III} .

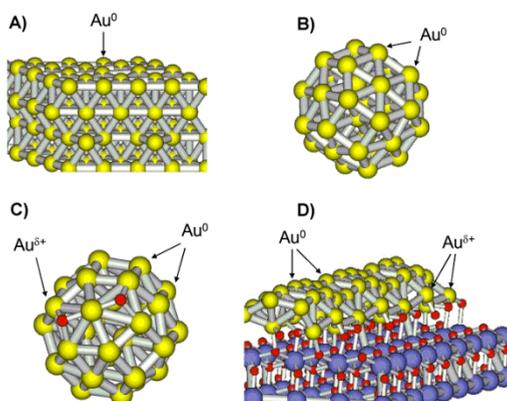


Figura 3.7. Estructuras optimizadas de los modelos teóricos propuestos para el estudio de la reacción de Sonogashira catalizada con oro. A) Superficie plana de Au (111), con átomos de Au altamente coordinados y neutros, B) Nanopartícula de Au_{38} de 1nm de diámetro, con átomos de baja coordinación y carga neutra, C) Nanopartícula de Au_{38}O_2 , con dos diferentes tipos de átomos de baja coordinación, neutros (Au^0) y cargados ($\text{Au}^{\delta+}$), y D) Cilindro de oro sobre una superficie de CeO_2 (111), con átomos neutros en la superficie del cilindro y átomos positivamente cargados en la interfase Au- CeO_2 . Au: ●; O: ● y Ce: ●.

MODELO	Au^0	$\text{Au}^{\delta+}$	Au^+	Au^{3+}
Au (111)	~0			
Au_{38}	~0			
Au_{38}O_2	~0	0.20	0.48	
Au/ CeO_2	~0	0.33	0.65	
Au_2O			0.47	
Au_2O_3				1.19

Tabla 3.1. Cargas calculadas según el método de Bader sobre diferentes átomos de Au en cada uno de los modelos propuestos y sobre los óxidos estequiométricos de Au.

La Figura 3.8 esquematiza las energías involucradas en cada una de las etapas elementales de adsorción y disociación de los reactivos y del acoplamiento bimolecular. Para el cálculo de dichas energías se optimizaron las geometrías de reactantes, estados de transición y productos sobre cada uno de los cuatro diferentes modelos de catalizadores propuestos empleando las metodologías de la teoría del funcional de densidad (DFT) y de la teoría del funcional de densidad corregido por dispersión (DFT-D). La Tabla 3.2 recoge los valores calculados para dichas energías.

Modelo Especie Nivel	Au(111)		Au ₃₈				Au/CeO ₂			
	Au ⁰		Au ⁰		Au ^{δ+}		Au ⁰		Au ^{δ+}	
	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D
E _{ads} IB	-7.0	-25.9	-16.6	-27.3	-1.9	-11.4	-7.4	-21.7		
E _{act} IB	15.7	11.8	11.3	6.2	20.9	16.0	30.1	25.0		
ΔE IB	-19.4	-24.2	-23.2	-27.9	-9.5	-12.1	-2.7	-8.4		
E _{ads} PA	-7.2	-21.6	-11.9	-21.9	-2.5	-8.9			-2.8	-8.2
E _{act} PA			39.7	40.5	5.4	6.7			8.7	5.9
ΔE PA	8.9	27.5	20.4	21.8	-16.7	-16.2			-49.1	-51.4
E _{act} BP	31.8	34.2	35.0	31.9			38.8	38.2		
E _{act} DPA	30.0	29.1	28.0	26.4	12.7	11.4	37.3	35.8	24.0	24.1

^a Valores obtenidos sobre un modelo de Au₂₂/CeO₂.

Tabla 3.2. Energías de adsorción, de activación y de reacción (kcal/mol) calculadas a los niveles DFT y DFT-D para las tres etapas elementales de la reacción de Sonogashira sobre los diferentes centros activos de oro neutro (Au⁰) y oro catiónico (Au^{δ+}) de cada uno de los modelos de catalizador de oro estudiados.

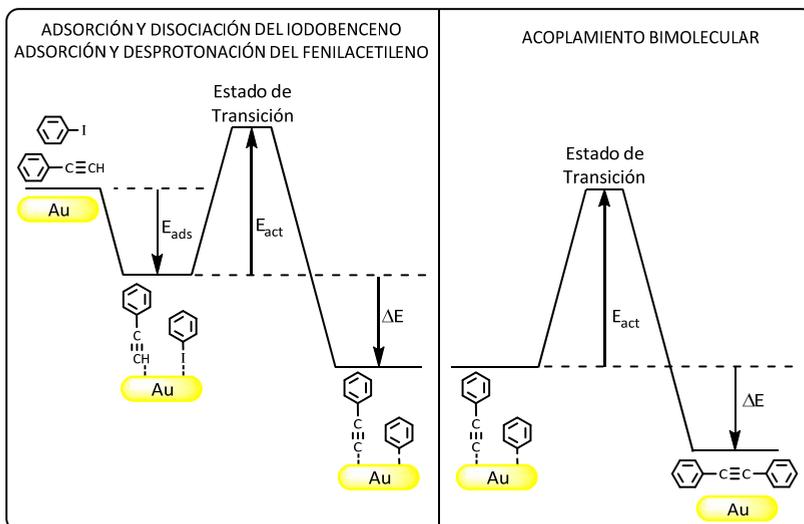


Figura 3.8. Representación de los perfiles energéticos para las etapas de adsorción y disociación de los reactivos y para la etapa de acoplamiento de los intermedios adsorbidos en la reacción de Sonogashira catalizada con oro.

3.3.1.1 Estudio teórico del mecanismo de reacción sobre centros de oro neutros Au^0

Las representaciones geométricas optimizadas de reactantes, intermedios de reacción y productos sobre la nanopartícula de Au_{38} y sobre la superficie extendida de Au (111) se muestran en la Figuras 3.9 y 3.10.

Como se puede observar, la geometría adoptada por las moléculas de iodobenceno y de fenilacetileno al adsorberse sobre el oro depende de la superficie. En el caso de la nanopartícula, los reactantes se adsorben sobre los átomos de Au neutros de las esquinas o de los bordes. El iodobenceno se adsorbe a través del átomo de yodo a una distancia de 2.77\AA y el fenilacetileno a través del átomo de carbono a una distancia de 2.19\AA .

Por otra parte, sobre la superficie extendida del Au (111) las moléculas de los reactantes se adsorben con una geometría diferente, casi paralelos a la superficie a distancias de 3.23\AA para el iodobenceno y 2.28\AA para el

fenilacetileno. Las energías de adsorción calculadas son cercanas -7 kcal/mol para el modelo Au (111) y un poco mayores para la nanopartícula de Au₃₈ (ver Tabla 3.2). La inclusión de las correcciones por dispersión estabiliza la adsorción en, al menos, 10 kcal/mol con un efecto más pronunciado para la superficie de Au (111).

Para estos dos modelos de Au⁰ la disociación del iodobenceno ocurre a través de un estado de transición en el que el átomo de yodo y el átomo de carbono interaccionan con átomos vecinos de oro. Una vez que la molécula de iodobenceno se disocia, el fragmento correspondiente al anillo aromático queda adsorbido verticalmente sobre un átomo de oro mientras que el átomo de yodo es fuertemente quimiadsorbido por la superficie, interactuando con dos átomos vecinos de oro en el caso de la nanopartícula y ocupando el espacio vacío entre tres átomos vecinos de oro en la superficie del modelo Au (111) (ver Figuras 3.9 y 3.10 respectivamente). El proceso de disociación del iodobenceno es exotérmico y la energía requerida es menor para el modelo de Au₃₈.

Los cálculos sugieren que la deprotonación del fenilacetileno sobre la partícula de Au₃₈ es un proceso endotérmico con una energía de activación alta, de 40 kcal/mol. Sin embargo, como se mencionó en la introducción, la reacción de Sonogashira se lleva a cabo en la presencia de una base la cual puede promover la deprotonación al facilitar la abstracción del protón ligeramente ácido del fenilacetileno. Por ello los cálculos se efectuaron de nuevo considerando la presencia del ion carbonato (CO₃)²⁻ (ver Figura 3.11), observándose que la energía de activación disminuía considerablemente, a 8.9 y 7.8 kcal/mol para el modelo de Au₃₈ en los niveles DFT y DFT-D respectivamente. Este resultado indica que la presencia de una base efectivamente promueve la deprotonación del alquino. También se contempló la posibilidad de que el yodo generado por la disociación del iodobenceno y adsorbido en las superficies de la partícula de Au₃₈ y de Au (111) pudiese facilitar la deprotonación del fenilacetileno formando HI, pero los cálculos mostraron que el proceso es endotérmico por más de 30 kcal/mol para los dos diferentes modelos.

Para finalizar el estudio de la reacción sobre los dos modelos de Au⁰ se calcularon las energías de activación de las reacciones de homoacoplamiento entre los anillos bencénicos para formar bifenilo y de acoplamiento cruzado (Sonogashira) para formar el difenilacetileno cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.2. Las dos reacciones involucran energías de activación similares, aunque las nanopartículas de Au₃₈ favorecen ligeramente la formación de difenilacetileno, 26.4 kcal/mol contra 29.1 kcal/mol para el modelo de Au(111).

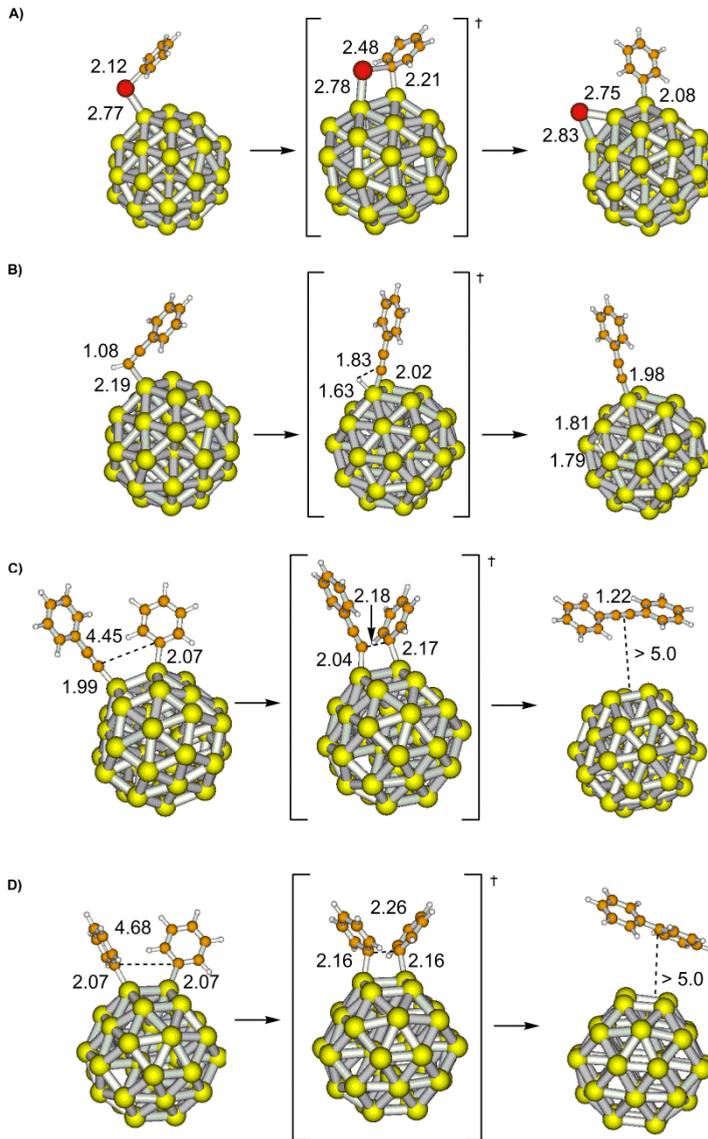


Figura 3.9. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción sobre la nanopartícula de Au₃₈ conformada por átomos de oro neutros de baja coordinación. A) disociación del IB, B) deprotonación del PA, C) acoplamiento de Sonogashira para producir DPA y D) homoacoplamiento del IB para producir BP.

Au: ; I: ; C: e H: .

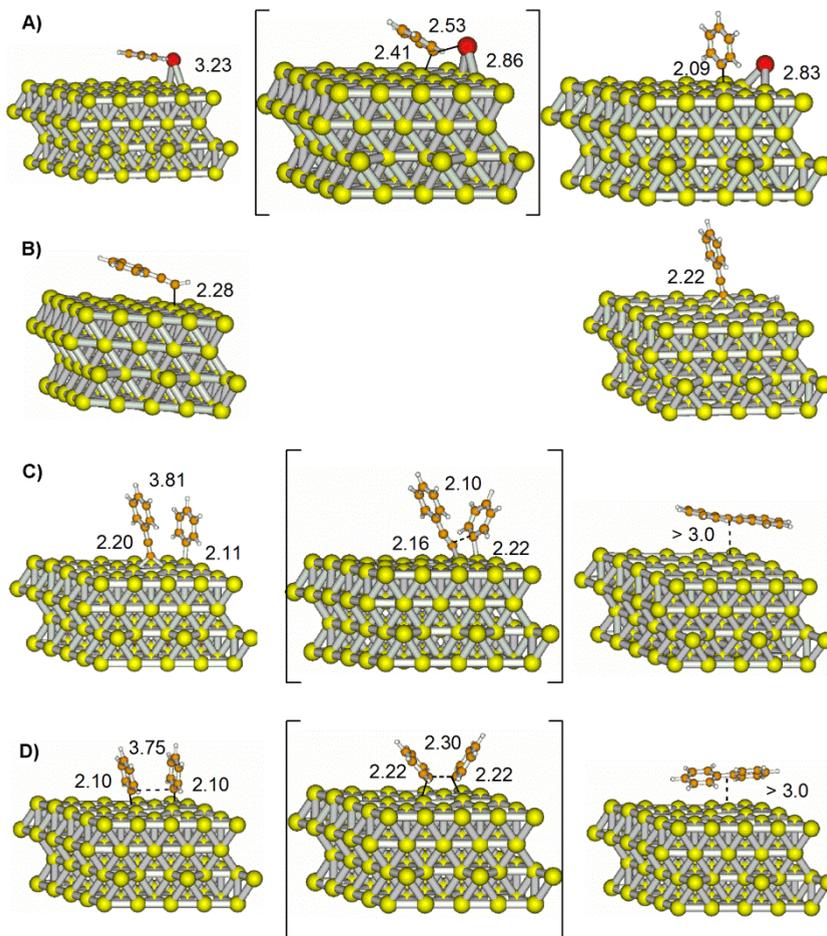


Figura 3.10. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción sobre una superficie extendida de Au(111). A) disociación del IB, B) deprotonación del PA, C) acoplamiento de Sonogashira para producir DPA y D) homoacoplamiento del IB para producir BP.

Au: ● ; I: ● ; C: ● e H: ● .

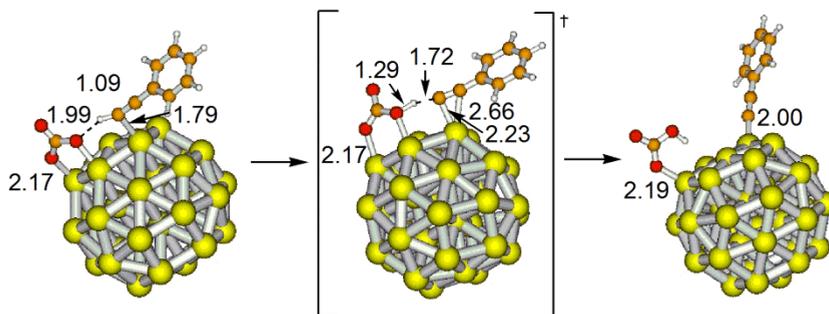


Figura 3.11. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la deprotonación del fenilacetileno, promovida por una base, sobre la nanopartícula de Au₃₈ conformada por átomos de oro neutros de baja coordinación.



Este resultado indica que, en presencia de una base que promueva la activación del fenilacetileno, las reacciones de homoacoplamiento de iodobenceno y de Sonogashira tendrán velocidades muy parecidas y por lo tanto no se obtendrán selectividades a difenilacetileno altas. Esta conclusión es consistente con los resultados reportados para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/TiO₂ y Au/SiO₂ en la presencia de K₂CO₃, en donde se obtienen selectividades a difenilacetileno cercanas a 40%^[23, 26].

3.3.1.2 Estudio teórico del mecanismo de reacción sobre nanopartículas de oro parcialmente oxidadas Au₃₈O₂

Como se mostró previamente, para la reacción de Sonogashira se han reportado selectividades superiores al 85% hacia el difenilacetileno, el producto del acoplamiento cruzado, empleando catalizadores de Au/CeO₂^[18, 23] y se ha sugerido que el oro catiónico es el responsable de dicha actividad^[18]. En este estudio, el modelamiento de las especies catiónicas de oro se realizó por medio de una nanopartícula de Au₃₈O₂, la cual contiene un átomo de oro que puede asimilarse a una especie Au⁺¹ y cuatro átomos de oro que poseen una carga parcial positiva, Au^{+δ} (ver la Tabla 3.1 y la Figura 3.7).

Los resultados muestran que la interacción del iodobenceno con los centros catiónicos $\text{Au}^{+\delta}$ es más débil que la observada para los centros de oro neutro Au^0 como se puede deducir de su menor energía de adsorción. Igualmente se observa que la energía de activación necesaria para disociar el iodobenceno es mayor sobre los centros catiónicos $\text{Au}^{+\delta}$ que sobre los centros de oro neutro Au^0 de la partícula Au_{38} (ver Tabla 3.2). Estos dos resultados indican claramente que el oro catiónico no puede competir con los centros de oro neutro Au^0 en la disociación del iodobenceno.

En cuanto al comportamiento del fenilacetileno sobre la nanopartícula de Au_{38}O_2 se puede decir que a pesar de que no interactúa fuertemente con estos centros (-8.9 kcal/mol para la energía de adsorción en el nivel DFT-D) sí posee una menor energía de activación para la disociación, en la que el protón se transfiere a uno de los átomos de oxígeno de la estructura (ver la Figura 3.12 A), que la calculada para los centros Au^0 (6.7 kcal/mol vs 40.5 kcal/mol en el nivel DFT-D respectivamente, ver Tabla 3.2).

No obstante, de los resultados obtenidos sobre la partícula de Au_{38}O_2 el más interesante corresponde a la baja energía de activación calculada para la reacción superficial cuando esta se da entre un anillo bencénico adsorbido sobre un centro Au^0 , en donde el iodobenceno se adsorbe y disocia preferentemente, y un fragmento fenilacetilénico adsorbido en un centro $\text{Au}^{+\delta}$, en donde el fenilacetileno se disocia con una menor energía de activación. En este caso, el acoplamiento también es la etapa controlante de la velocidad de la reacción (su energía de activación es más alta que la de las otras etapas), pero es menor que la calculada cuando los dos fragmentos se adsorben sobre un sitio Au^0 (11.4 kcal/mol vs 26.4 kcal/mol en el nivel DFT-D respectivamente, ver Tabla 3.2).

En cuanto a la geometría adoptada por los reactantes sobre la superficie de la partícula de Au_{38}O_2 , ésta es equivalente a la observada sobre la partícula no oxidada Au_{38} , y las diferencias surgen para el estado de transición, en donde el fragmento fenilacetilénico se reacomoda enlazándose al átomo de Au^0 sobre el que está adsorbido el fragmento bencénico mientras que permanece enlazado también al átomo de $\text{Au}^{+\delta}$ en donde se disoció, facilitando la formación del nuevo enlace C-C, ver Figura 3.12 B. A modo de comparación se calculó la energía de activación requerida para la situación inversa, con el fragmento bencénico adsorbido sobre un centro $\text{Au}^{+\delta}$ y el fragmento fenilacetilénico adsorbido sobre un centro Au^0 . Esta energía de activación es mayor, 19.2 kcal/mol y 17.4 kcal/mol a los niveles DFT y DFT-D, respectivamente, y a pesar de que el fragmento fenilacetilénico también se reacomoda y se enlaza al centro $\text{Au}^{+\delta}$, la distancia $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{Au}^{+\delta}$ es mayor (2.75Å) indicando una interacción más débil.

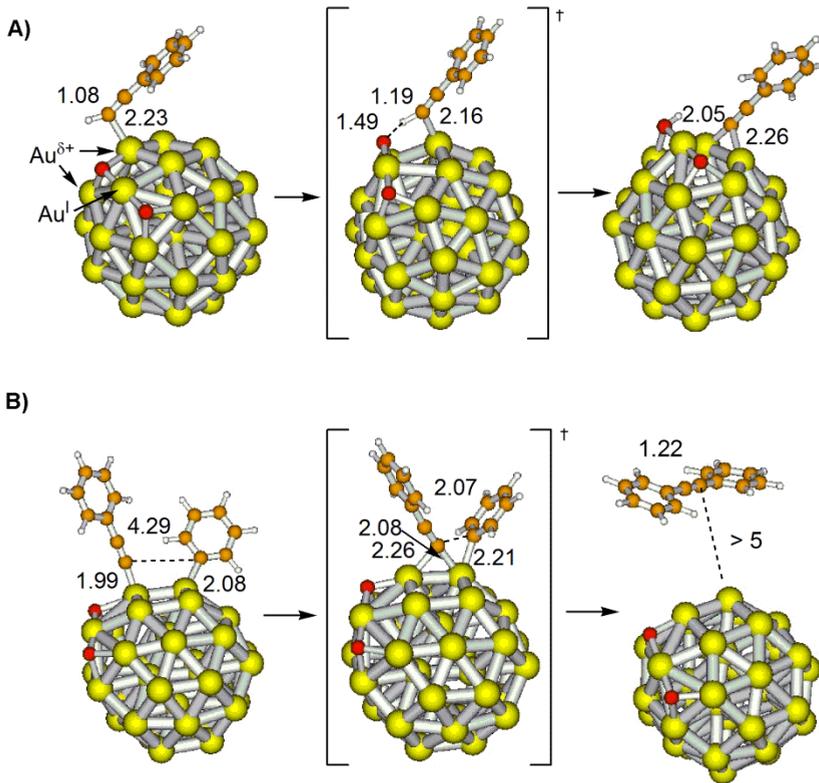


Figura 3.12. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción de Sonogashira sobre una nanopartícula parcialmente oxidada de Au_{38}O_2 conformada por átomos de oro neutros de baja coordinación Au^0 y centros catiónicos Au^+ y $\text{Au}^{\delta+}$. A) deprotonación del fenilacetileno y b) acoplamiento cruzado bimolecular.

Au: ● ; O: ● ; C: ● e H: ●.

3.3.1.3 Estudio teórico del mecanismo de reacción sobre nanopartículas de oro soportadas en CeO_2 .

Con el fin de desarrollar un modelo más ajustado a las condiciones experimentales reportadas, se propuso un modelo en el que un cilindro de oro de tamaño nanométrico se soporta sobre una superficie de CeO_2 (111)

parcialmente oxidada, generando de este modo diferentes centros de Au^0 y de $\text{Au}^{+\delta}$ (ver Figura 3.7 y Tabla 3.1).

La adsorción y disociación del iodobenceno sobre este modelo mostró resultados similares a los obtenidos sobre el modelo Au (111). Las geometrías optimizadas mostradas en la Figura 3.13 indican que la molécula de iodobenceno se adsorbe paralela a la superficie del cilindro de oro con una distancia optimizada Au-I de 3.67Å.

Por otra parte, las energías de adsorción calculadas son de solo -7.4 kcal/mol al nivel DFT y bastante más altas al nivel DFT-D: -21.7 kcal/mol, y muy similares a las reportadas para los modelos de Au (111) y Au_{38} . Sin embargo la energía de disociación del iodobenceno sobre este modelo es cercana a las 30 kcal/mol, considerablemente más alta que la obtenida sobre la partícula de Au_{38} (ver Tabla 3.2). Esto se debe a la mayor coordinación de los átomos de oro en el cilindro de oro en comparación con la nanopartícula. Para verificar la influencia de los átomos de oro de baja coordinación sobre la disociación del iodobenceno se modificó ligeramente el modelo de Au/CeO_2 , adicionando dos átomos más de oro sobre la superficie del cilindro de oro, generando un modelo de $\text{Au}_{22}/\text{CeO}_2$. Cada uno de estos dos átomos de oro está en contacto directo con otros cinco átomos, con lo que su coordinación será menor. Las estructuras optimizadas sobre este modelo son más parecidas a las descritas para la partícula de Au_{38} , con una distancia optimizada Au-I de 3.04Å y una menor energía de activación para la disociación del iodobenceno, cercana a 14 kcal/mol, indicando que la disociación del iodobenceno se favorece por la presencia de átomos de oro neutros, Au^0 , de baja coordinación (ver Tabla 3.2).

La adsorción y disociación del fenilacetileno sobre los centros de Au^0 presentes en el modelo de Au/CeO_2 no se investigó pues, como mostraron los resultados sobre la nanopartícula de Au_{38} , la presencia de una base era necesaria para la activación del fenilacetileno cuando era adsorbido sobre un centro neutro Au^0 . Adicionalmente, los resultados obtenidos sobre la partícula Au_{38}O_2 sugieren que la activación se da preferentemente sobre los centros catiónicos por lo que se estudió únicamente la reacción cuando el fenilacetileno se encuentra adsorbido sobre un centro $\text{Au}^{+\delta}$ en la interfase metal-soporte. La energía de adsorción calculada es de -8.2 kcal/mol al nivel DFT-D y la distancia optimizada C-Au es de 2.19Å (ver Figura 3.13) refleja una interacción similar a la encontrada en la nanopartícula parcialmente oxidada Au_{38}O_2 . Adicionalmente, la energía de activación calculada, de 8.7 kcal/mol y 5.9 kcal/mol para los niveles DFT y DFT-D respectivamente, indica que el proceso es energéticamente posible. Después de la deprotonación, el fragmento fenilacetilénico permanece adsorbido sobre un

átomo de $\text{Au}^{\delta+}$, pero interactúa también con un átomo neutro Au^0 en la superficie del cilindro de oro.

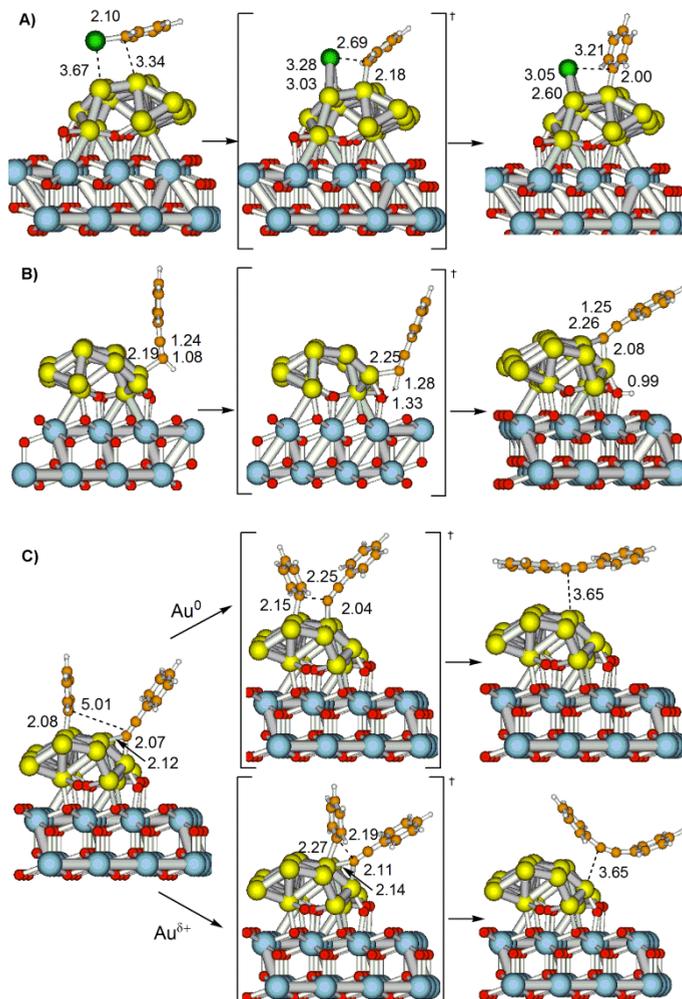


Figura 3.13. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción de Sonogashira sobre un modelo de Au/CeO_2 que contiene átomos de oro neutros Au^0 y centros catiónicos $\text{Au}^{\delta+}$. A) disociación del IB, B) deprotonación del PA, C) acoplamiento de Sonogashira para producir difenilacetileno por medio de dos diferentes estados de transición, involucrando solamente centros Au^0 o un centro Au^0 y un centro $\text{Au}^{\delta+}$.

Au: ● ; O: ● ; Ce: ● ; C: ● ; I: ● e H: ● .

El acoplamiento de los dos fragmentos adsorbidos se puede dar a través de dos diferentes estados de transición. En ambos casos se parte de la configuración de mayor estabilidad en la que el fragmento bencílico se encuentra enlazado a un átomo neutro de Au^0 y el fragmento fenilacetilénico está enlazado a dos centros diferentes: un átomo neutro de Au^0 y un átomo $\text{Au}^{+\delta}$ en la interfase oro-soporte (ver Figura 3.13). En el primer estado de transición posible el acoplamiento sucede cuando las dos moléculas están adsorbidas sobre dos centros Au^0 , con una geometría similar a la encontrada en la nanopartícula de Au_{38} y con una energía de activación calculada de 35.8 a 37.3 kcal/mol. Esta es una energía de activación bastante alta, similar a la observada sobre el modelo Au (111). Por otra parte, el segundo estado de transición posible involucra una energía de activación más baja, 24 kcal/mol. Para este segundo estado el fragmento fenilacetilénico permanece enlazado a los dos centros Au^0 y $\text{Au}^{+\delta}$ iniciales mientras que el fragmento bencílico se desplaza hasta ubicarse sobre el mismo centro Au^0 en donde también se enlaza el fragmento fenilacetilénico para finalmente formar el nuevo enlace C-C (ver Figura 3.13). Estos resultados son coherentes con los obtenidos sobre el modelo de Au_{38}O_2 en el que se encuentran los mismos tipos de centros Au^0 y $\text{Au}^{+\delta}$.

Finalmente se calculó el acoplamiento de dos fragmentos bencílicos para obtener bifenilo sobre el modelo Au/CeO₂. Las geometrías optimizadas de reactantes y estados intermedios es similar a las observadas sobre la nanopartícula de Au_{38} y la energía de activación calculada es un poco mayor, 38 kcal/mol, lo que sugiere que las nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de cerio deberían ser intrínsecamente más selectivas al difenilacetileno y al 1,4-difenilbutadieno que cuando están aisladas o depositadas sobre soportes inertes.

Otro aspecto importante a considerar es la posibilidad de envenenamiento del catalizador debido a la fuerte interacción entre el yodo o el yoduro proveniente de la disociación del iodobenceno y los átomos de Au^0 del catalizador. Para ello se calculó la energía de interacción Au-I según:

$$E_{int} = E(I - Au) - E(Au) - \frac{1}{2}E(I_2)$$

En donde:

$E(I-Au)$ = Energía total de un átomo de I adsorbido sobre el modelo de Au.

$E(Au)$ = Energía total del modelo de Au.

$E(I_2)$ = Energía total de la molécula de I_2 en la fase gaseosa.

En todos los casos el I⁻ permanece fuertemente adsorbido sobre la superficie del oro, bien ocupando el espacio vacío entre tres átomos vecinos de oro en la superficie de los modelos Au (111) de oro neutro, con una energía de interacción calculada, E_{int} , de ~ -20 kcal/mol, o bien enlazado a dos átomos del borde de la nanopartícula Au₃₈ con una energía calculada de interacción superior a -30 kcal/mol.

3.3.1.4 Conclusiones del estudio teórico

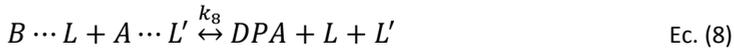
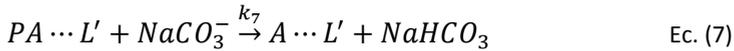
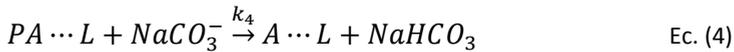
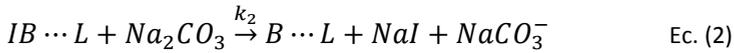
Desde el punto de vista de los modelos teóricos propuestos se puede concluir que la reacción de Sonogashira puede suceder tanto sobre partículas de oro neutras, Au⁰, pequeñas como grandes ya que los dos reactantes, iodobenceno y fenilacetileno pueden adsorberse y activarse sobre estos centros. Sin embargo en este caso el homoacoplamiento del iodobenceno para producir bifenilo compete con la reacción de Sonogashira disminuyendo la selectividad al difenilacetileno. Por otra parte, si se introducen centros de oro catiónico, Au^{+δ}, el fenilacetileno se adsorberá y activará preferencialmente sobre dichos centros lo que promueve la reacción de Sonogashira, pues cuando la reacción se da entre una molécula de iodobenceno disociada sobre un centro Au⁰ y una molécula de fenilacetileno disociada sobre un centro Au^{+δ}, la energía de activación requerida para el acoplamiento es mucho más baja. Este resultado permite hacer la predicción de que si se introducen especies de oro catiónicas en un catalizador en donde predominan especies neutras, la velocidad de la reacción de Sonogashira aumentará y por ende la selectividad a difenilacetileno se incrementará.

Los modelos teóricos también sugieren que el catalizador de oro puede ser desactivado por envenenamiento con el yodo procedente de la disociación del iodobenceno debido a su fuerte interacción con los centros de oro Au⁰.

3.3.2 Estudio cinético de la reacción de Sonogashira

3.3.2.1 Consideraciones preliminares

A partir de las conclusiones obtenidas en el estudio teórico de la reacción, se proponen las siguientes etapas elementales para la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira:



En la primera de estas etapas elementales, descrita por la Ecuación (1), el iodobenceno (IB) se adsorbe sobre un átomo superficial de Au^0 , representado por L, y posteriormente se disocia de acuerdo con la Ecuación (2) en un fragmento bencílico que permanece adsorbido sobre el centro Au^0 ($B \cdots L$) y en un átomo de yodo que puede ser removido de la superficie como NaI por medio de la base, Na_2CO_3 , que se adiciona en exceso, aunque parte del yodo producido puede permanecer adsorbido y acumularse sobre la superficie del oro a medida que transcurre la reacción. Simultáneamente el fenilacetileno (PA) puede adsorberse y disociarse sobre los mismos centros activos Au^0 (L) según la Ecuación (3), etapa promovida por la base que ayuda a remover el protón, dando como resultado un fragmento fenilacetilénico adsorbido en la superficie

(A···L) siguiendo la Ecuación (4). Por último, como muestra la Ecuación (5), los fragmentos bencílico y fenilacetilénico adsorbidos en la superficie de Au⁰ (centros L) reaccionan para producir el difenilacetileno (DPA) que se desorbe dejando libres a los dos centros activos para empezar un nuevo ciclo catalítico. Pero, según las conclusiones del estudio teórico desarrollado, el fenilacetileno también puede adsorberse y disociarse sobre los centros catiónicos Au^{δ+}, representados por L', como lo describen las Ecuaciones (6) y (7). En tal caso el fragmento bencílico adsorbido sobre los centros Au⁰ (B···L) y el fragmento fenilacetilénico enlazado al centro Au^{δ+} (A···L') reaccionan de acuerdo a la Ecuación (8), generando el difenilacetileno (DPA) y liberando los dos diferentes centros activos para empezar un nuevo ciclo catalítico.

En cuanto a las constantes involucradas en las Ecuaciones (1) a (8), K_1 , K_3 y K_6 son las constantes de equilibrio para la adsorción del fenilacetileno y del iodobenceno sobre los centros L y L'; k_2 , k_4 y k_7 son las constantes cinéticas para la disociación del fenilacetileno y del iodobenceno sobre los centros L y L', y por último k_5 y k_8 son las constantes cinéticas para el acoplamiento bimolecular, únicamente sobre los centros L y sobre los centros L y L', respectivamente.

El estudio teórico también concluyó que la etapa controlante de la velocidad de reacción es la reacción de acoplamiento superficial entre los dos diferentes fragmentos adsorbidos y que el yodo generado en la disociación del iodobenceno permanece fuertemente adsorbido en la superficie del oro, bloqueando los centros Au⁰. Para determinar experimentalmente cual es la etapa controlante de la reacción de Sonogashira se llevaron a cabo diferentes reacciones en las que se mantenía constante la concentración inicial de iodobenceno mientras se variaba la de fenilacetileno y viceversa. En la Sección 7.2.3.2 se describen los detalles de estas reacciones. Con estos datos se calcularon las velocidades iniciales tanto para la reacción de Sonogashira, que produce difenilacetileno, como para las reacciones de homoacoplamiento del iodobenceno para producir bifenilo y del fenilacetileno para producir 1,4-difenilbutadieno, ver Figura 3.14. Para este estudio cinético se empleó el catalizador tipo A, el cual es un catalizador de 4.99% en peso de oro sobre óxido de cerio sintetizado según el método de deposición precipitación a temperatura ambiente detallado en la Sección 7.2.1.1.

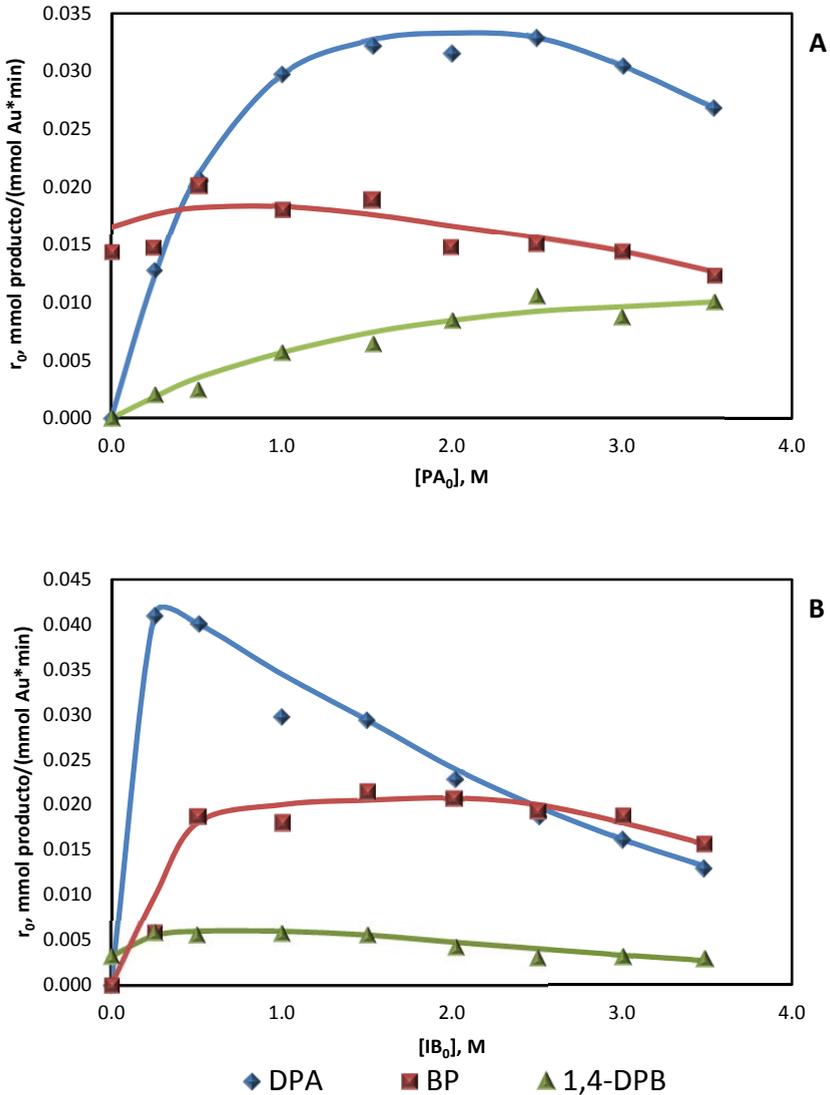


Figura 3.14. Velocidad inicial de reacción, r_0 (en mmol de producto/(mmol de Au·min) para la reacción de Sonogashira (◆), homoacoplamiento del iodobenceno (■) y homoacoplamiento del fenilacetileno (▲) en función de: (A) la concentración inicial de fenilacetileno, $[PA_0]$, a concentración inicial de iodobenceno $[IB_0]= 1M=$ constante y (B) la concentración inicial de iodobenceno, $[IB_0]$, a concentración inicial de fenilacetileno, $[PA_0]= 1M=$ constante. $T=150\text{ }^\circ\text{C}$; $P_0=2\text{bar Ar}$; $Au=0,1\text{mmol}$; $Na_2CO_3= 2\text{mmol}$.

3.3.2.2 Evaluación de la desactivación del catalizador

Para verificar la segunda conclusión del modelo teórico desarrollado, la acumulación de yodo en la superficie del catalizador durante la reacción, incluso en presencia de un exceso de base, y su posible envenenamiento, se siguieron dos estrategias. En la primera de ellas se analizaron por espectroscopia Raman dos muestras del catalizador antes y después de 30 minutos de reacción bajo diferentes concentraciones iniciales de iodobenceno (3.5 y 0.5 M). También se analizaron muestras del soporte de óxido de cerio nanocrystalino y de yoduro de oro impregnado sobre óxido de cerio nanocrystalino. Como se puede observar en la Figura 3.15, para el catalizador de Au/CeO₂ antes de la reacción solo se observa el pico a 465 cm⁻¹ asociado al soporte, mientras que las muestras sometidas a reacción y la muestra de CeO₂ impregnada con AuI muestran una banda de absorción a 158 cm⁻¹ correspondiente a la vibración Au-I^[27], demostrando que al menos parte del yodo generado permanece en la superficie del catalizador después de la reacción.

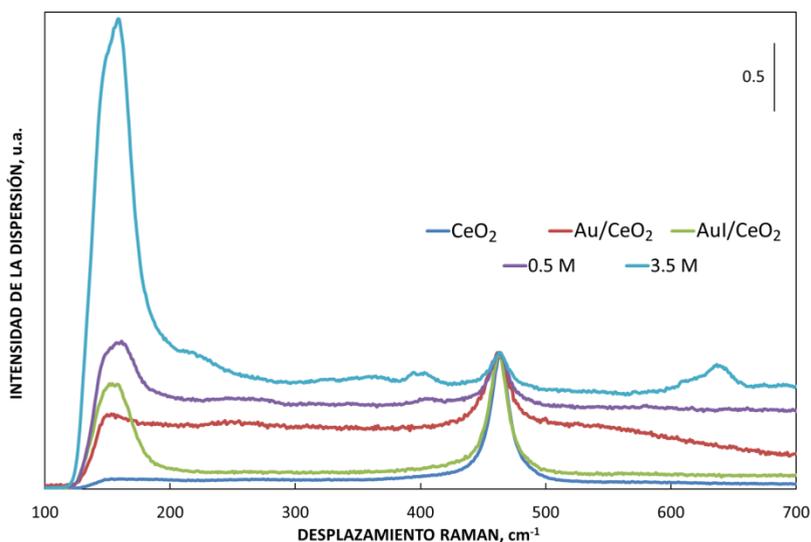


Figura 3.15. Espectros Raman del soporte de CeO₂ nanoparticulado, del AuI impregnado sobre el CeO₂, y de los catalizadores antes y después de reacción.

La segunda estrategia implica la evaluación del efecto del yodo sobre el comportamiento catalítico del catalizador. Con este fin, se realizaron una serie de experimentos en los que se adicionaban cantidades crecientes de yodo al

inicio de la reacción, entre un 0% y un 24% molar de yodo respecto del iodobenceno. Según los resultados mostrados en la Figura 3.16 la actividad y la selectividad del catalizador se ven fuertemente afectadas por la presencia del yodo.

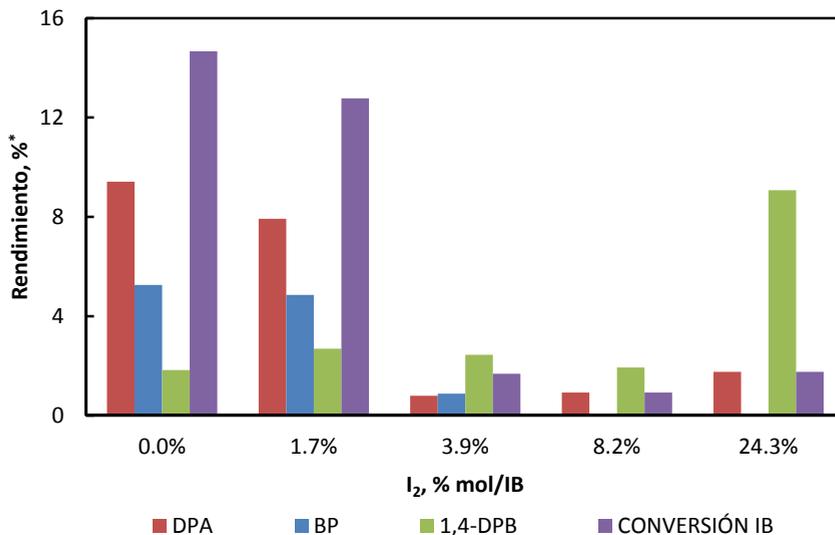


Figura 3.16. Conversión de iodobenceno (IB) y rendimientos a bifenilo (BP), difenilacetileno (DPA) y 1,4-difenilbutadiino (1,4-DPB) en función de la concentración de yodo adicionada al inicio de la reacción. $t = 180$ min.

* %Rendimiento a DPA y BP referidos al IB; %Rendimiento a 1,4-DPB referido al PA. Condiciones de reacción: $[IB] = 0,5M$, $[PA] = 1,0M$, $Na_2CO_3 = 2eqv/IB$, $T = 150$ °C, $P_0 = 2bar$ Ar, $Au = 5\%mol/IB$.

Un 3.9% molar de yodo, con respecto al iodobenceno, adicionado al inicio de la reacción disminuye la conversión del iodobenceno de 14.6% a 1.7%, y hace que el rendimiento del difenilacetileno caiga de 9.4% a 0.8% mientras que el rendimiento a bifenilo cae del 5.2% al 0.9%. Adiciones mayores de yodo inhiben por completo la formación de bifenilo. Este hecho, respalda la conclusión de que el yodo puede bloquear los centros Au^0 en donde el iodobenceno es adsorbido y activado, pero no afecta a los centros $Au^{\delta+}$ responsables de la activación del fenilacetileno. Adicionalmente, el casi constante rendimiento a 1,4-difenilbutadiino al variar el yodo añadido, sugiere que el homocoplamiento del fenilacetileno sucede preferentemente sobre los centros $Au^{\delta+}$.

3.3.2.3 Planteamiento del modelo cinético

Con ayuda de los modelos cinéticos desarrollados por Hougen-Watson y Langmuir-Hinshelwood para los mecanismos de reacción en catálisis heterogénea y de la información teórica y experimental descrita anteriormente, planteamos un sistema de ecuaciones que describen el comportamiento cinético inicial de la reacción entre el iodobenceno y el fenilacetileno sobre catalizadores de Au/CeO₂.

La aplicación de este sistema de ecuaciones permite comparar los resultados experimentales y determinar cuál de todas las posibles etapas es la controlante de la velocidad de reacción. Seleccionando una posible etapa controlante y considerando, alternativamente, como constantes las concentraciones iniciales de reactivos, de la misma forma en que se determinaron los resultados experimentales, el ajuste de las ecuaciones con los resultados definirá si la etapa controlante propuesta es la correcta.

En primer lugar, si se supone que la etapa controlante de la velocidad de reacción es la disociación del iodobenceno, la expresión para la velocidad inicial de reacción tendrá la siguiente forma:

$$-r_0 = \frac{k_B [IB]_0 [L_0]}{1 + (K_3 + K_3 K_4) [PA]_0 + (K_1 + K_1 K_5) [IB]_0 + K_I [IB]_0^2} \quad \text{Ec. 9}$$

En la que el término $K_I [IB]_0^2$ se ha introducido para tener en cuenta el efecto de envenenamiento con el iodobenceno, el cual se adsorbe fuertemente sobre dos de los centros activos de Au⁰ bloqueándolos.

Si se mantiene constante la concentración de iodobenceno y se varía la concentración inicial de fenilacetileno la ecuación 9 se transforma en la 9a:

$$-r_0 = \frac{1}{\left(\frac{1 + (K_1 + K_1 K_5) [IB]_0 + K_I [IB]_0^2}{k_B [IB]_0 [L_0]} \right) + \left(\frac{K_3 + K_3 K_4}{k_B [IB]_0 [L_0]} \right) [PA]_0} \quad \text{Ec. 9a}$$

Que puede reescribirse como:

$$-r_0 = \frac{1}{a + b [PA]_0} \quad \text{Ec. 9b}$$

En donde a y b son constantes:

$$a = \left(\frac{1 + (K_1 + K_1K_5)[IB]_0 + K_I[IB]_0^2}{k_B[IB]_0[L_0]} \right) \text{ y } b = \left(\frac{K_3 + K_3K_4}{k_B[IB]_0[L_0]} \right)$$

Ahora, si se mantiene constante la concentración del Fenilacetileno, la ecuación 9 se transforma en la 9c:

$$-r_0 = \frac{[IB]_0}{\left(\frac{1 + (K_3 + K_3K_4)[PA]_0}{k_B[L_0]} \right) + \left(\frac{K_1 + K_1K_5}{k_B[L_0]} \right) [IB]_0 + \left(\frac{K_I}{k_B[L_0]} \right) [IB]_0^2} \quad \text{Ec. 9c}$$

Que puede reescribirse como:

$$-r_0 = \frac{[IB]_0}{a + b[IB]_0 + c[IB]_0^2} \quad \text{Ec. 9d}$$

En donde a, b y c son términos constantes y se describen por:

$$a = \left(\frac{1 + (K_3 + K_3K_4)[PA]_0}{k_B[L_0]} \right), \quad b = \left(\frac{K_1 + K_1K_5}{k_B[L_0]} \right) \text{ y } c = \left(\frac{K_I}{k_B[L_0]} \right)$$

La Figura 3.17 muestra los datos experimentales junto con el ajuste realizado, por el método de los mínimos cuadrados, de las ecuaciones 9b y 9d. Aunque el modelo muestra un buen ajuste para la condición en la que la concentración del fenilacetileno se mantiene constante, el ajuste es muy pobre cuando la concentración del iodobenceno es la que se mantiene constante. Además, en este último caso, la constante b incluida en la ecuación 9b toma valores negativos, lo que carece de sentido físico. Por tal razón se puede concluir que la etapa controlante de la reacción no es la disociación del iodobenceno.

Si se supone que la etapa controlante de la velocidad inicial de reacción es la disociación del fenilacetileno sobre el mismo tipo de centros activos en donde se disocia el iodobenceno, la expresión de velocidad inicial será:

$$-r_0 = \frac{k_A[PA]_0[L_0]}{1 + (K_3 + K_3K_4)[PA]_0 + (K_1 + K_1K_5)[IB]_0 + K_I[IB]_0^2} \quad \text{Ec. 10}$$

Recuérdese que el término $K_I[IB]_0^2$ ha sido introducido para dar cuenta del efecto del envenenamiento de los centros activos por el yodo.

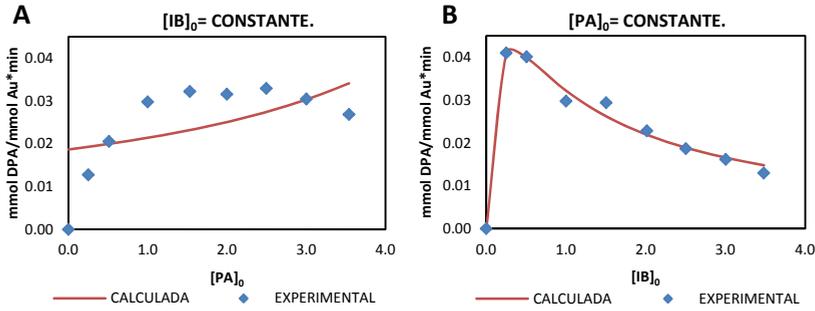


Figura 3.17. Ajuste del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/CeO₂. Etapa controlante propuesta: disociación del iodobenceno sobre un solo tipo de centro activo. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante.

Manteniendo constante la concentración inicial de iodobenceno, $[IB]_0$ y variando la concentración inicial de fenilacetileno, $[PA]_0$, la ecuación 10 se transforma en:

$$-r_0 = \frac{[PA]_0}{\left(\frac{(1 + (K_1 + K_1 K_5)[IB]_0 + K_I [IB]_0^2)}{k_A [L_0]}\right) + \left(\frac{K_3 + K_3 K_4}{k_A [L_0]}\right) [PA]_0} \quad \text{Ec. 10a}$$

Que puede reescribirse como:

$$-r_0 = \frac{[PA]_0}{a + b[PA]_0} \quad \text{Ec. 10b}$$

En donde:

$$a = \left(\frac{(1 + (K_1 + K_1 K_5)[IB]_0 + K_I [IB]_0^2)}{k_A [L_0]}\right) \quad y \quad b = \left(\frac{K_3 + K_3 K_4}{k_A [L_0]}\right)$$

De igual forma, si se mantiene $[PA]_0$ constante:

$$-r_0 = \frac{1}{\left(\frac{(1 + (K_3 + K_3 K_4)[PA]_0)}{k_A [PA]_0 [L_0]}\right) + \frac{K_1 + K_1 K_5}{k_A [PA]_0 [L_0]} [IB]_0 + \frac{K_I}{k_A [PA]_0 [L_0]} [IB]_0^2} \quad \text{Ec. 10c}$$

Que puede reescribirse como:

$$-r_0 = \frac{1}{a + b[IB]_0 + c[IB]_0^2} \quad \text{Ec. 10d}$$

Con:

$$a = \left(\frac{1 + (K_3 + K_3K_4)[PA]_0}{k_A[PA]_0[L_0]} \right), \quad b = \frac{K_1 + K_1K_5}{k_A[PA]_0[L_0]} \quad \text{y} \quad c = \frac{K_I}{k_A[PA]_0[L_0]}$$

Si se representan los datos experimentales junto con el ajuste por mínimos cuadrados de las ecuaciones 10b y 10d, se obtienen las gráficas mostradas en la Figura 3.18.

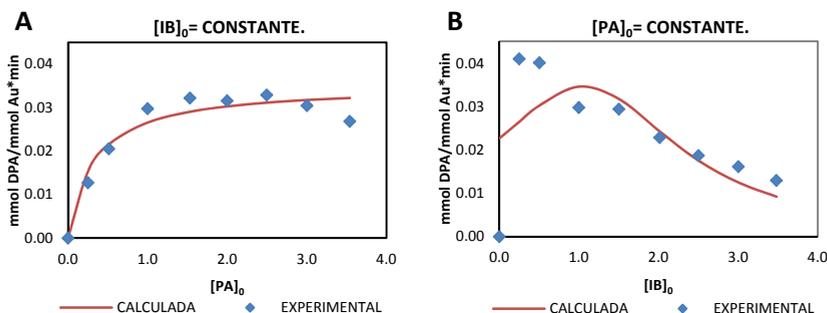


Figura 3.18. Ajuste del modelo cinético de Langmiur-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/CeO₂. Etapa controlante propuesta: disociación del fenilacetileno sobre un solo tipo de centro activo. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante.

El ajuste de las expresiones cinéticas obtenidas al considerar la disociación del fenilacetileno como la etapa controlante no describe adecuadamente los datos experimentales y al igual que en el caso anterior en el que se consideró a la disociación del iodobenceno como la etapa controlante de la velocidad, uno de los parámetros de la ecuación 10d toma valores negativos. Por lo tanto, se puede concluir que la disociación del fenilacetileno en el mismo tipo de centros activos en los que se disocia el iodobenceno no es la etapa controlante de la velocidad.

Sin embargo, como conclusión del estudio teórico de la reacción, es posible que el fenilacetileno se active en centros diferentes a aquellos en los que se activa el iodobenceno. En tal caso, la ecuación de velocidad tendrá la siguiente forma, en

la que el término $[L'_0]$ representa la concentración de los diferentes centros en los que se activa el fenilacetileno:

$$-r_0 = \frac{k_{A'}[PA]_0[L'_0]}{1 + (K_6 + K_6K_7)[PA]_0} \quad \text{Ec. 11}$$

Es evidente que en esta ecuación la velocidad inicial de la reacción no depende de la concentración del iodobenceno. En otras palabras si ésta fuera la etapa controlante y se variara la concentración del iodobenceno, la velocidad inicial de la reacción permanecería constante. Este comportamiento no se corresponde con el observado experimentalmente, por lo que se puede descartar que la activación del fenilacetileno sea la etapa controlante del proceso, ni cuando se contempla un solo centro activo ni cuando la disociación del iodobenceno y del fenilacetileno ocurren en centros activos diferentes.

Resta pues estudiar la velocidad de la reacción cuando se considera como la etapa controlante el acoplamiento superficial entre los fragmentos procedentes de la disociación del iodobenceno y del fenilacetileno, ya sea sobre un solo centro activo o bien sobre dos centros diferentes.

En el primero de dichos casos el iodobenceno y el fenilacetileno, disociados, reaccionan adsorbidos en la superficie del mismo centro activo y generan difenilacetileno a una velocidad descrita por la siguiente ecuación:

$$r_0 = \frac{k_5K_1K_3K_4K_5[L_0]^2[IB]_0[PA]_0}{[1 + (K_3 + K_3K_4)[PA]_0 + (K_1 + K_1K_5)[IB]_0 + K_I[IB]_0^2]^2} \quad \text{Ec. 12}$$

De nuevo, el término $K_I[IB]_0^2$ da cuenta del envenenamiento con iodo.

Si, como en los casos anteriores, se mantiene constante la concentración inicial de iodobenceno, $[IB]_0$ la ecuación se transforma:

$$r_0 = \frac{[PA]_0}{\left[\frac{1 + (K_1 + K_1K_5)[IB]_0 + K_I[IB]_0^2}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[IB]_0 [L_0]} + \frac{K_3 + K_3K_4}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[IB]_0 [L_0]} [PA]_0 \right]^2} \quad \text{Ec. 12a}$$

Que puede reescribirse como:

$$r_0 = \frac{[PA]_0}{[a+b[PA]_0]^2} \quad \text{Ec. 12b}$$

Con:

$$a = \frac{1 + (K_1 + K_1K_5)[IB]_0 + K_I[IB]_0^2}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[IB]_0 [L_0]} \quad y \quad b = \frac{K_3 + K_3K_4}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[IB]_0 [L_0]}$$

Y si se mantiene constante la concentración inicial de $[PA]_0$ se tiene:

$$r_0 = \frac{[IB]_0}{\left[\frac{1 + (K_3 + K_3K_4)[PA]_0}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[PA]_0 [L_0]} + \frac{K_1 + K_1K_5}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[PA]_0 [L_0]} [IB]_0 + \frac{K_I}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[PA]_0 [L_0]} [IB]_0^2 \right]^2} \quad \text{Ec. 12c}$$

Que puede reescribirse como:

$$-r_0 = \frac{[IB]_0}{[a + b[IB]_0 + c[IB]_0^2]^2} \quad \text{Ec. 12d}$$

En dónde:

$$a = \frac{1 + (K_3 + K_3K_4)[PA]_0}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[PA]_0 [L_0]}, \quad b = \frac{K_1 + K_1K_5}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[PA]_0 [L_0]} \quad y$$

$$c = \frac{K_I}{\sqrt{k_5K_1K_3K_4K_5}[PA]_0 [L_0]}$$

El ajuste de las ecuaciones 12b y 12d a los datos experimentales se puede observar en Figura 3.19.

El ajuste de las ecuaciones es bueno, sin embargo el parámetro c presente en la Ecuación 12d cuando se toma la concentración del fenilacetileno como constante, toma un valor negativo, por lo que se podría descartar esta etapa como la etapa controlante de la velocidad de reacción.

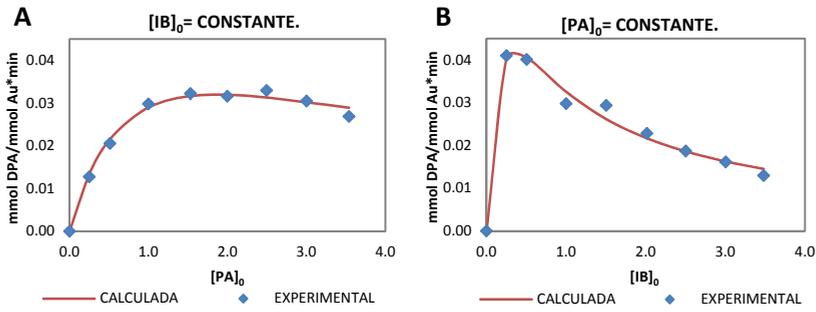


Figura 3.19. Ajuste del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/CeO₂. Etapa controlante propuesta: reacción superficial sobre un solo tipo de centro activo. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante.

Por último, si se considera que la etapa controlante es la reacción superficial en la que el iodobenceno se adsorbe y disocia sobre un tipo de centro activo, L, y el fenilacetileno se adsorbe y disocia preferencialmente sobre otro tipo de centros activos, L', la velocidad inicial de reacción puede describirse según la Ecuación 13.

$$-r_0 = k_8 \left[\frac{K_1 K_5 [IB]_0 [L_0]}{1 + (K_3 + K_3 K_4) [PA]_0 + (K_1 + K_1 K_5) [IB]_0 + K_I [IB]_0^2} \right] \left[\frac{K_6 K_7 [PA] [L'_0]}{1 + (K_6 + K_6 K_7) [PA]_0} \right] \quad \text{Ec. 13}$$

Manteniendo constante la concentración inicial de iodobenceno, $[IB]_0$:

$$-r_0 = \left[\frac{1}{\frac{1 + (K_1 + K_1 K_5) [IB]_0 + K_I [IB]_0^2}{k_8 K_1 K_5 [IB]_0 [L_0]} + \frac{K_3 + K_3 K_4}{k_8 K_I K_5 [IB]_0 [L_0]} [PA]_0} \right] \left[\frac{[PA]_0}{\frac{1}{k_8 K_6 K_7 [L'_0]} + \frac{K_6 + K_6 K_7}{k_8 K_6 K_7 [L'_0]} [PA]_0} \right] \quad \text{Ec. 13a}$$

Que puede reescribirse como:

$$-r_0 = \left[\frac{[PA]_0}{(a+b[PA]_0)(c+d[PA]_0)} \right] \quad \text{Ec. 13b}$$

Dónde:

$$a = \frac{1 + (K_1 + K_1 K_5) [IB]_0 + K_I [IB]_0^2}{k_8 K_1 K_5 [IB]_0 [L_0]}, \quad b = \frac{K_3 + K_3 K_4}{k_8 K_I K_5 [IB]_0 [L_0]}$$

$$c = \frac{1}{k_8 K_6 K_7 [L'_0]} \text{ y } d = \frac{K_6 + K_6 K_7}{k_8 K_6 K_7 [L'_0]}$$

Y manteniendo constante ahora la concentración inicial de fenilacetileno, $[PA]_0$:

$$-r_0 = \left[\frac{[IB]_0}{\frac{1 + (K_3 + K_3 K_4)[PA]_0}{k_8 K_1 K_5 [L_0]} + \frac{K_1 + K_1 K_5}{k_8 K_1 K_5 [L_0]} [IB]_0 + \frac{K_I}{k_8 K_1 K_5 [L_0]} [IB]_0^2} \right] \left[\frac{K_6 K_7 [PA]_0 [L'_0]}{1 + (K_6 + K_6 K_7)[PA]_0} \right] \quad \text{Ec. 13c}$$

Y si se define θ como:

$$\theta = \left[\frac{K_6 K_7 [PA]_0 [L'_0]}{1 + (K_6 + K_6 K_7)[PA]_0} \right]$$

Entonces,

$$-r_0 = \left[\frac{[IB]_0}{\frac{1 + (K_3 + K_3 K_4)[PA]_0}{k_8 K_1 K_5 [L_0] \theta} + \frac{K_1 + K_1 K_5}{k_8 K_1 K_5 [L_0] \theta} [IB]_0 + \frac{K_I}{k_8 K_1 K_5 [L_0] \theta} [IB]_0^2} \right]$$

Que puede reescribirse como:

$$-r_0 = \left[\frac{[IB]_0}{a + b[IB]_0 + c[IB]_0^2} \right] \quad \text{Ec. 13d}$$

Con:

$$a = \frac{1 + (K_3 + K_3 K_4)[PA]_0}{k_8 K_1 K_5 [L_0] \theta}, \quad b = \frac{K_1 + K_1 K_5}{k_8 K_1 K_5 [L_0] \theta} \text{ y } c = \frac{K_I}{k_8 K_1 K_5 [L_0] \theta}$$

El ajuste a los datos experimentales del modelo teórico propuesto en las Ecuaciones 13b y 13d se puede observar en la Figura 3.20.

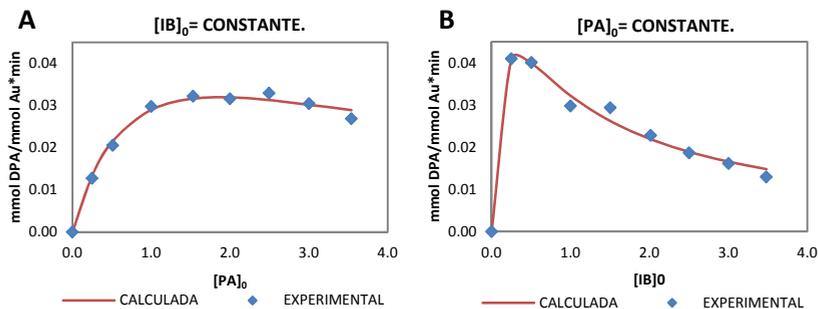


Figura 3.20. Ajuste del modelo cinético de Langmiur-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/CeO₂. Etapa controlante propuesta: reacción superficial sobre dos diferentes tipos de centros activos. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante.

El ajuste del modelo con los datos experimentales es igualmente bueno en este caso que en el caso en el que la activación se da sobre un solo tipo de centro. Pero, como ya se mencionó, el coeficiente c ajustado en la Ecuación 12d muestra un valor negativo, por lo que este modelo de reacción superficial sobre el mismo tipo de centro activo podría ser descartado. No obstante, el pequeño valor negativo de dicha constante c , no hace posible descartar del todo que la reacción superficial se dé sobre un solo tipo de sitio activo. La Tabla 3.3 recoge los coeficientes ajustados para cada uno de los modelos considerados.

En suma, el modelo cinético propuesto respalda los resultados del estudio teórico, mostrando que el iodobenceno se disocia sobre los centros de oro metálico Au⁰ (L); que el fenilacetileno se puede activar tanto sobre los centros metálicos Au⁰ (L) como sobre los centros catiónicos Au^{+δ} (L') y que la etapa controlante de la velocidad es la reacción superficial bimolecular.

Los experimentos cinéticos apoyan la conclusión del estudio teórico de que la presencia de centros de oro catiónico, Au^{+δ}, ayuda a activar al fenilacetileno y disminuye la energía de activación de la reacción de acoplamiento entre este fragmento y el fragmento iodobenceno adsorbido en los centros de oro neutro Au⁰. Si esto es así, la preparación de un catalizador de oro con una relación óptima de Au⁰/Au^{+δ} debería no solo apoyar dicho mecanismo, sino maximizar la actividad y selectividad de un catalizador para la reacción de Sonogashira.

ETAPA CONTROLANTE	CONDICIONES	ECUACIÓN	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	a	b	c	d
DISOCIACIÓN DE IB	$[IB]_0 = 1M = \text{Cte.}$	9b	8.614×10^{-3}	53.618	-6.869		
DISOCIACIÓN DE IB	$[PA]_0 = 1M = \text{Cte.}$	9d	1.508×10^{-3}	1.586	14.281	15.191	
DISOCIACIÓN DE PA (1 CENTRO)	$[IB]_0 = 1M = \text{Cte.}$	10b	2.654×10^{-3}	9.202	28.439		
DISOCIACIÓN DE PA (1 CENTRO)	$[PA]_0 = 1M = \text{Cte.}$	10d	9.890×10^{-3}	44.189	-28.885	13.622	
REACCIÓN SUPERFICIAL (1 CENTRO)	$[IB]_0 = 1M = \text{Cte.}$	12b	1.016×10^{-3}	3.825	2.046		
REACCIÓN SUPERFICIAL (1 CENTRO)	$[PA]_0 = 1M = \text{Cte.}$	12d	1.575×10^{-3}	1.464	4.099	-0.021	
REACCIÓN SUPERFICIAL (2 CENTROS)	$[IB]_0 = 1M = \text{Cte.}$	13b	1.016×10^{-3}	3.398	1.818	4.305	2.303
REACCIÓN SUPERFICIAL (2 CENTROS)	$[PA]_0 = 1M = \text{Cte.}$	13d	1.508×10^{-3}	1.586	14.281	15.191	

Tabla 3.3. Ajuste de los datos experimentales a los modelos mecánicos desarrollados según la etapa propuesta como controlante de la velocidad de reacción.

3.3.3 Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de Au/CeO₂ con diferentes relaciones Au⁰/Au^{δ+} en la reacción de Sonogashira

Para demostrar el papel que juega cada uno de los diferentes centros de oro durante la reacción de acoplamiento de Sonogashira y optimizar el catalizador de oro se prepararon tres tipos de catalizadores, cada uno con una diferente relación Au⁰/Au^{δ+}, que varía según el método de síntesis empleado. En todos los catalizadores se empleó como soporte un óxido de cerio nanocristalino, que posee un área superficial BET de 115 m²/g y un tamaño de partícula promedio de 10nm. Posteriormente estos catalizadores se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (HAADF-STEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X y espectroscopia IR con adsorción de CO. Por último se evaluó el desempeño de estos catalizadores en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno.

3.3.3.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores de Au/CeO₂

Se emplearon tres métodos de síntesis para la obtención de tres tipos de catalizadores con diferentes relaciones Au⁰/Au^{δ+}. Cada uno de estos métodos se describe en detalle en la Sección 7.2.1.

El contenido de oro final de cada uno de los catalizadores se determinó por fluorescencia de rayos X y sus resultados se reportan en la Figura 3.21. Para determinar el tamaño de partícula promedio de cada uno de los catalizadores sintetizados se empleó la microscopía electrónica HAADF-STEM. De acuerdo a la Figura 3.21 el catalizador A, empleado en el estudio cinético de la reacción, y el catalizador C poseen un tamaño promedio de partícula similar, 1.8±0.5 nm y 2.3±0.5 nm, respectivamente. Por otra parte, el catalizador B, obtenido por la dispersión de un coloide de oro de 13 nm de diámetro de partícula sobre el óxido de cerio, mostró aglomeración de las nanopartículas, con un tamaño promedio cercano a los 50 nm.

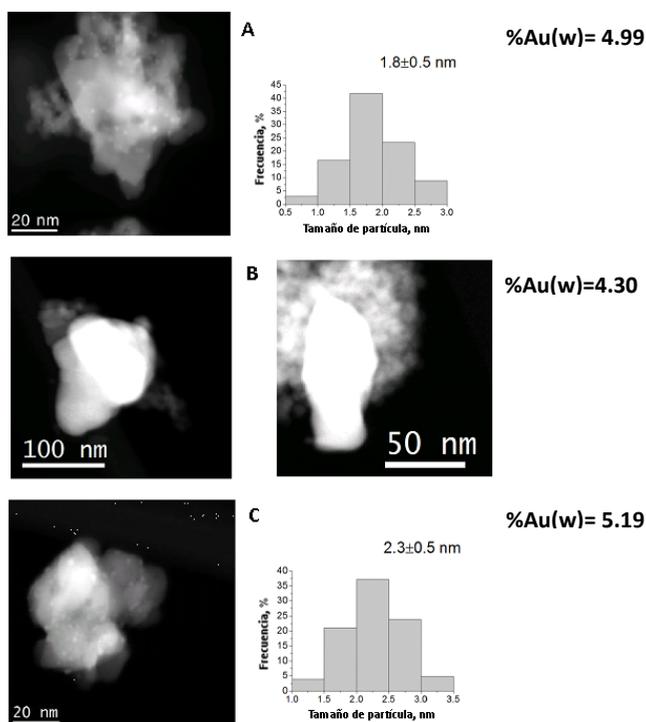


Figura 3.21. Imágenes de microscopía HAADF-STEM, distribución de tamaño de partícula y contenido de oro de los catalizadores de Au/CeO₂: **A** (superior), **B** (centro) y **C** (inferior).

Las propiedades electrónicas de las partículas de oro soportadas se determinaron mediante espectroscopia XPS. Los detalles experimentales de los ensayos se pueden consultar en el apartado 7.2.2.1 y los resultados se pueden observar en la Figura 3.22. El estado de oxidación del oro se determinó usando la energía de enlace (BE) del nivel Au 4f_{7/2}, con unas energías de 84.0 eV; 84.6 y 85.1 eV; y 85.9 y 86.3 eV asociadas con especies Au⁰, Au⁺ y Au³⁺ respectivamente^[28]. Para calcular las cantidades relativas de las diferentes especies de oro en cada catalizador, el espectro se deconvolucionó usando el programa CASA. El catalizador B, que exhibe el mayor tamaño de partícula, contiene solamente centros metálicos Au⁰, mientras que los catalizadores A y C, además de los centros metálicos, poseen centros catiónicos Au⁺ en proporciones de ≈11% y ≈25%, respectivamente.

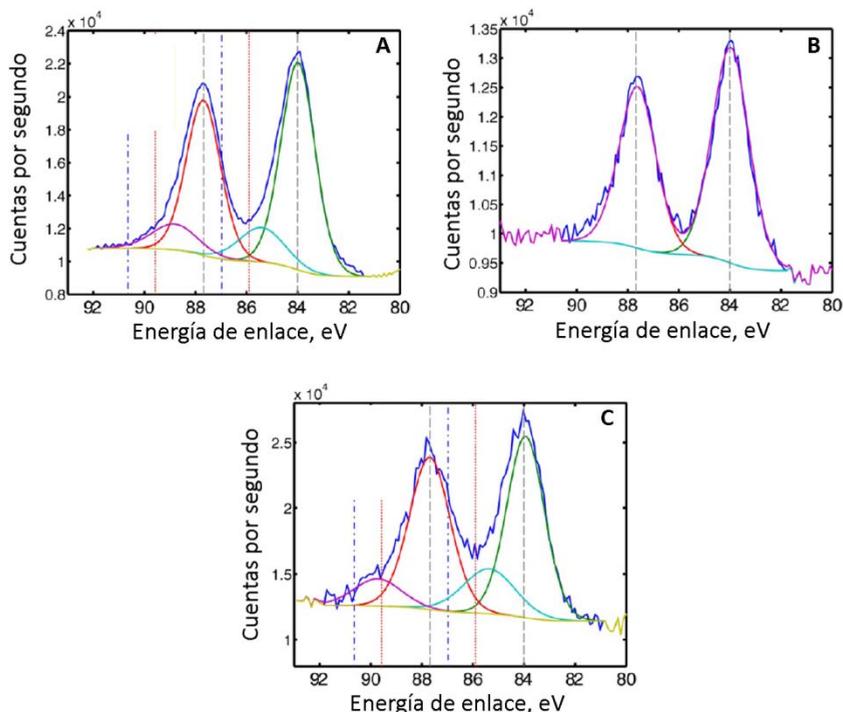


Figura 3.22. Espectros XPS de los catalizadores de Au/CeO₂: **CATALIZADOR A** (superior), **CATALIZADOR B** (centro) y **CATALIZADOR C** (inferior).

Por último, los catalizadores de oro sobre óxido de cerio se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con adsorción de CO. Gracias a la alta sensibilidad mostrada por los diferentes modos vibracionales de estiramiento hacia el tipo de centro sobre el que se adsorbe esta molécula (Figura 3.23), se ha podido relacionar el CO adsorbido sobre los centros Au³⁺ y Au⁺ con los picos a 2175 y 2154cm⁻¹, respectivamente, del espectro infrarrojo^[29]. Adicionalmente, el pico a 2125 cm⁻¹ se asocia con las especies Au^{δ+} presentes en la interfase metal-soporte, específicamente, los centros Au-O-soporte, y, por último, el pico IR centrado alrededor de 2100 cm⁻¹ se asocia con centros metálicos Au⁰ de baja coordinación^[30].

Aunque la técnica de espectroscopia IR no es una técnica cuantitativa, la intensidad relativa de las bandas a 2100 y 2125 cm⁻¹ proporciona una estimación de la relación Au⁰/Au^{+δ}.

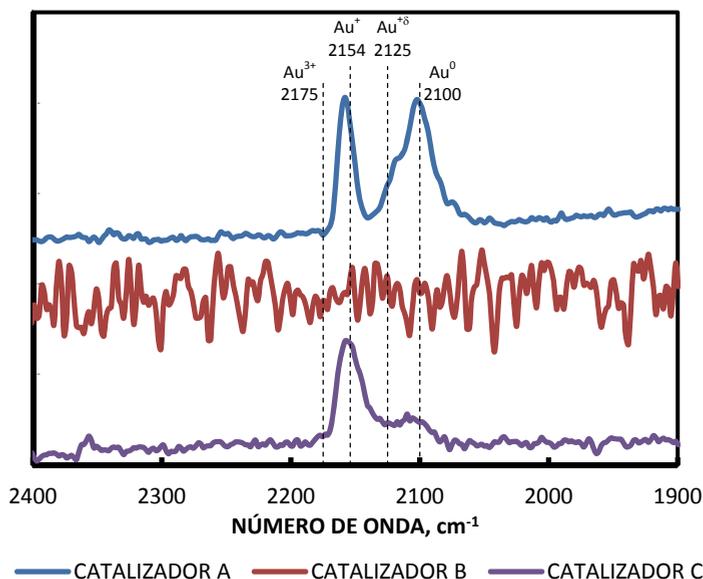


Figura 3.23. Espectro infrarrojo con adsorción de monóxido sobre los catalizadores de Au/CeO₂.

De la Figura 3.23 se puede concluir que el CO no se adsorbe en la superficie del catalizador B, lo cual se debe, probablemente, al mayor tamaño de las partículas de oro en este catalizador, que genera una menor concentración de sitios Au⁰ de baja coordinación y de sitios Au^{+δ} en la interfase Au-soporte capaces de adsorber el CO.

En cuanto a los catalizadores A y C, la presencia de las especies Au⁰, Au⁺ y Au^{+δ} se ve confirmada por los espectros de adsorción de CO. La intensidad relativa de las bandas a 2100 y 2125 cm⁻¹ permiten concluir que el catalizador A contiene una mayor cantidad de nanopartículas de oro metálico con átomos de Au⁰ de baja coordinación y que el catalizador C contiene una mayor cantidad de sitios catiónicos Au⁺ y cantidades similares de sitios neutros Au⁰ y de sitios Au^{+δ} en la interfase metal-soporte. Por ello, si, como lo sugiere el estudio teórico y el estudio cinético de la reacción, la selectividad hacia el difenilacetileno (DPA) está determinada por la relación Au⁰/Au^{+δ}, el catalizador C debe ser más selectivo que el catalizador A en la reacción de Sonogashira al contar con un mayor número de centros Au^{+δ} que promueven la disociación del fenilacetileno y facilitan el acoplamiento entre los fragmentos adsorbidos en la superficie de los dos diferentes centros activos Au⁰ y Au^{+δ}.

3.3.3.2 Evaluación de los catalizadores de Au/CeO₂

Para verificar esta afirmación, los tres diferentes catalizadores fueron evaluados en la reacción de acoplamiento de Sonogashira bajo las condiciones descritas en la Sección 7.2.3.1. Los resultados de dichas reacciones se pueden observar en la Figura 3.24.

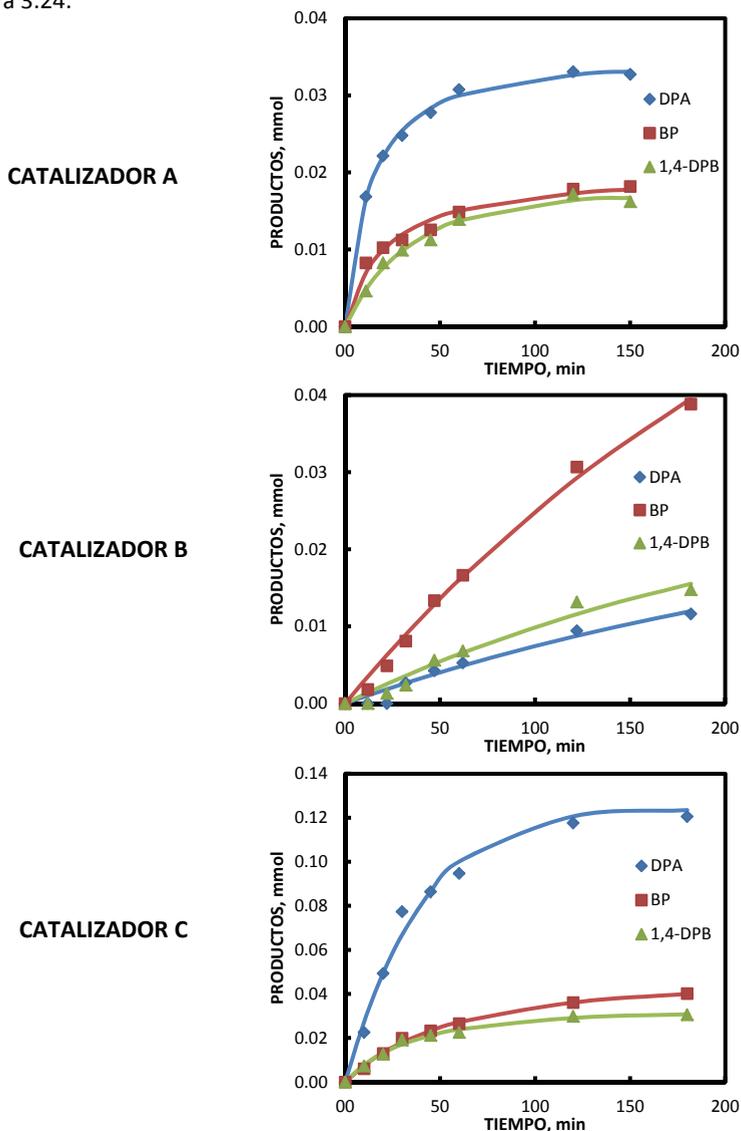


Figura 3.24. Distribución de productos en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno sobre tres catalizadores de Au/CeO₂ con diferentes relaciones Au⁰/Au^{+δ}.

Como cabría esperar del estudio teórico y experimental discutido previamente, el catalizador B, que contiene principalmente centros de oro metálico Au⁰ que favorecen la activación del iodobenceno, genera bifenilo como producto principal.

Cuando se emplean catalizadores con especies de oro catiónico en su superficie (catalizadores A y C) se observa que el producto mayoritario es el difenilacetileno, el producto de acoplamiento de la reacción de Sonogashira, demostrando la importancia de los centros catiónicos en el ciclo catalítico. Adicionalmente, el mejor comportamiento lo muestra el catalizador C, el cual contiene la mayor concentración de sitios Au^{+δ} accesibles en la interfase metal-soporte.

Por otra parte, y como ya había sido reportado en trabajos previos,^[18, 31] durante la reacción de Sonogashira se observó una lixiviación significativa del oro en el medio de reacción. La Tabla 3.4 muestra los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X (EDXRF) realizados a los tres diferentes tipos de catalizadores, antes y después de la reacción de Sonogashira.

TIPO DE CATALIZADOR	A	B	C
%w de Au antes de reacción.	5.1	4.8	5.2
%w de Au después de reacción.	2.8	0.1	1.2

Tabla 3.4. Concentración de oro por EDXRF antes y después de la reacción de Sonogashira sobre los tres diferentes tipos de catalizadores de Au/CeO₂.

Es importante verificar si la actividad mostrada por los catalizadores corresponde a especies de Au heterogenizadas como se ha propuesto en el modelo teórico o si, por el contrario, las especies lixivadas en el medio de reacción también muestran actividad. Con este fin, se iniciaron las reacciones empleando cada uno de los diferentes catalizadores y después de 20 minutos, para los catalizadores A y C, y de 90 minutos para el catalizador C, se procedió a eliminar el catalizador por filtración en caliente. El medio de reacción se reintrodujo en el baño de silicona a la temperatura de reacción y la reacción se siguió analizando las muestras extraídas posteriormente a la filtración. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 3.25.

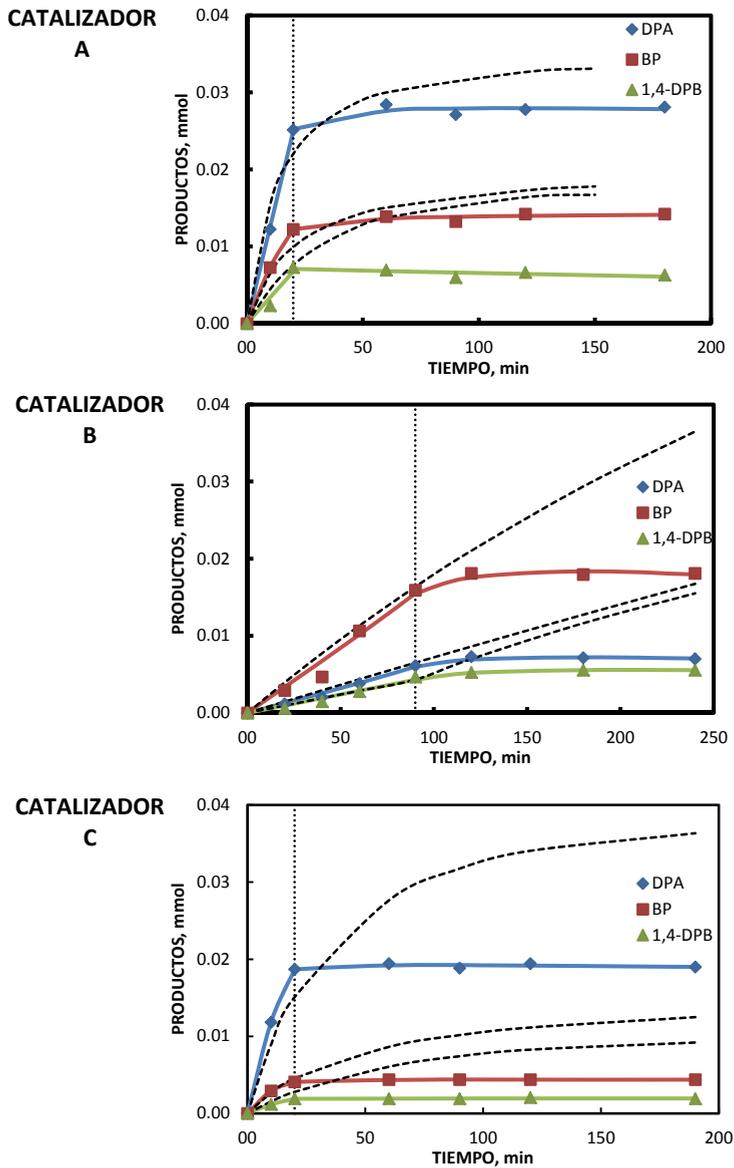


Figura 3.25. Distribución de productos en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno en presencia de los tres diferentes catalizadores de Au/CeO₂ durante los primeros 20 minutos de reacción (90 minutos para el catalizador B) y después de la eliminación del catalizador por filtración en caliente para tiempos mayores. La línea discontinua representa el avance de una reacción en condiciones normales.

Como se puede observar, la reacción de acoplamiento no continúa después de que se ha eliminado el catalizador heterogéneo del medio de reacción. En otras palabras, la especie catalíticamente activa es el oro depositado en la superficie del óxido de cerio, por lo tanto, todas las conclusiones obtenidas para el sistema catalizado heterogéneamente son válidas a pesar de la lixiviación del oro de la superficie del catalizador.

3.4 CONCLUSIONES.

El análisis de las etapas elementales involucradas en el acoplamiento de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno se estudió mediante la teoría del funcional de densidad (DFT) sobre diferentes modelos de catalizadores, cada uno de ellos con diferentes concentraciones de centros de oro neutro y de oro catiónico. Estos cálculos muestran que el iodobenceno se disocia sobre los átomos de oro metálico Au^0 , de diferentes números de coordinación, y que la deprotonación del fenilacetileno sobre los centros de oro neutro Au^0 también es energéticamente posible solo si se incluye a una base (CO_3^{2-}) en el modelo.

Cuando se estudió el acoplamiento bimolecular sobre los centros de oro metálico, se encontró que ésta es la etapa controlante de la velocidad, con una energía de activación comparable a la que se requiere para el homoacoplamiento del iodobenceno, lo cual explicaría los resultados obtenidos previamente con catalizadores de Au/SiO_2 , los cuales contienen principalmente centros de oro neutro, Au^0 .

Si se toman otros modelos de catalizadores de nanopartículas de oro, bien aisladas o bien soportadas sobre CeO_2 , y que contienen centros metálicos Au^0 y centros catiónicos $\text{Au}^{+\delta}$, el iodobenceno se disocia preferiblemente sobre los centros Au^0 y el fenilacetileno se disocia en los dos tipos de centros. Sin embargo, el acoplamiento entre el iodobenceno disociado sobre los centros Au^0 y el fenilacetileno disociado sobre los centros $\text{Au}^{+\delta}$, requiere una energía de activación mucho menor que si los dos fragmentos fuesen activados sobre el mismo tipo de centro Au^0 . Adicionalmente, dicha energía de activación también es inferior que la energía necesaria para el homoacoplamiento del iodobenceno. Todo esto implica que la actividad y la selectividad hacia el producto de acoplamiento de Sonogashira se ve favorecida por la presencia en la superficie del catalizador de centros de oro neutros y de centros de oro catiónico. En otras

palabras, la selectividad del catalizador estará determinada por la relación de centros $\text{Au}^0/\text{Au}^{+\delta}$.

Los cálculos también sugieren que el yodo procedente de la disociación del yodobenceno permanece fuertemente adsorbido en la superficie de los centros de oro Au^0 , desactivándolos. Por medio de experimentos cinéticos y de mediciones de espectroscopia IR-Raman se demostró que los catalizadores de Au/CeO_2 se envenenan en presencia de yodo en el medio de reacción.

El estudio cinético elaborado empleando la metodología de Hougen–Watson–Langmuir–Hinselwood, realizado sobre catalizadores de Au/CeO_2 confirmó que la etapa determinante de la velocidad de reacción es el acoplamiento bimolecular en la superficie del catalizador y que en la ruta preferencial para la reacción de Sonogashira, el yodobenceno y el fenilacetileno se activan en diferentes centros de oro, que pueden asumirse como los centros Au^0 para el yodobenceno y centros $\text{Au}^{+\delta}$ para el fenilacetileno.

Por último, se evaluó el comportamiento de varios catalizadores con diferentes relaciones de centros $\text{Au}^0/\text{Au}^{+\delta}$ y se demostró inequívocamente que la presencia de centros de oro catiónico es fundamental para la reacción de acoplamiento de Sonogashira.

De esta manera es posible alcanzar un diseño racional de un catalizador de oro para la reacción de Sonogashira. Además, nuestro trabajo permite explicar y unificar los diversos resultados de selectividad reportados previamente en la literatura para los catalizadores de oro, incluyendo el 20% de selectividad hacia difenilacetileno obtenida sobre cristales de $\text{Au}(111)^{[24]}$; una selectividad menor del 40% hacia difenilacetileno sobre catalizadores de $\text{Au}/\text{SiO}_2^{[26]}$, y la considerablemente mayor selectividad encontrada con los catalizadores de $\text{Au}/\text{CeO}_2^{[18]}$ y $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3^{[23]}$, en los cuales el oro catiónico puede ser estabilizado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Sonogashira, en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **1998**, pp. 203-229.
- [2] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters*, **1975**, *16*, 4467-4470.
- [3] H. A. Dieck, F. R. Heck, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1975**, *93*, 259-263.
- [4] L. Cassar, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1975**, *93*, 253-257.
- [5] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chemical Reviews*, **2007**, *107*, 874-922.
- [6] P. Bertus, F. Fecourt, C. Bauder, P. Pale, *New Journal of Chemistry*, **2004**, *28*, 12-14.
- [7] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, *39*, 2632-2657.
- [8] K. Heuze, D. Mery, D. Gauss, D. Astruc, *Chemical Communications*, **2003**, *0*, 2274-2275.
- [9] J. Gil-Moltó, S. Karlström, C. Nájera, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 12168-12176.
- [10] E. Mas-Marzá, A. M. Segarra, C. Claver, E. Peris, E. Fernandez, *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, 6595-6599.
- [11] Y.-C. Yang, T.-Y. Luh, *The Journal of Organic Chemistry*, **2003**, *68*, 9870-9873.
- [12] M. Bandini, R. Luque, V. Budarin, D. J. Macquarrie, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 9860-9868.
- [13] A. Corma, H. García, A. Primo, *Journal of Catalysis*, **2006**, *241*, 123-131.
- [14] Z. Novák, A. Szabó, J. Répási, A. Kotschy, *The Journal of Organic Chemistry*, **2003**, *68*, 3327-3329.
- [15] a) P. Garcia, M. Malacria, C. Aubert, V. Gandon, L. Fensterbank, *ChemCatChem*, **2010**, *2*, 493-497; b) S. Carretin, J. Guzman, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, 2242-2245.
- [16] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, 1107-1115.
- [17] P. Li, L. Wang, M. Wang, F. You, *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 5946-5951.
- [18] C. González-Arellano, A. Abad, A. Corma, H. García, M. Iglesias, F. Sánchez, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 1536-1538.
- [19] A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, S. Pérez-Ferreras, F. Sánchez, *Synlett*, **2007**, 1771-1774.
- [20] R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sangi, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, *The Journal of Organic Chemistry*, **2004**, *70*, 161-168.
- [21] T. Lauterbach, M. Livendahl, A. Rosellón, P. Espinet, A. M. Echavarren, *Organic Letters*, **2010**, *12*, 3006-3009.
- [22] A. Corma, R. Juarez, M. Boronat, F. Sanchez, M. Iglesias, H. Garcia, *Chemical Communications*, **2011**, *47*, 1446-1448.

- [23] S. K. Beaumont, G. Kyriakou, R. M. Lambert, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 12246-12248.
- [24] V. K. Kanuru, G. Kyriakou, S. K. Beaumont, A. C. Papageorgiou, D. J. Watson, R. M. Lambert, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 8081-8086.
- [25] R. Chinchilla, C. Najera, *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*, 5084-5121.
- [26] G. Kyriakou, S. K. Beaumont, S. M. Humphrey, C. Antonetti, R. M. Lambert, *ChemCatChem*, **2010**, *2*, 1444-1449.
- [27] B. H. Loo, *The Journal of Physical Chemistry*, **1982**, *86*, 433-437.
- [28] J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1978**, *21*, 905-906.
- [29] M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 16772-16784.
- [30] P. Concepción, S. Carrettin, A. Corma, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *307*, 42-45.
- [31] R. H. Crabtree, *Chemical Reviews*, **2011**, *112*, 1536-1554.

CAPÍTULO 4

FORMACIÓN DE ENLACES C-N

**NANOCRISTALES DE ÓXIDO DE CERIO COMO
CATALIZADORES PARA LA SÍNTESIS DE
POLIURETANOS AROMÁTICOS EN PROCESOS
LIBRES DE FOSGENO.**

4.1 INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos son una amplia y versátil familia de materiales poliméricos con un amplio rango de aplicaciones: espumas flexibles, aislantes térmicos, adhesivos, sellantes, pinturas, recubrimientos, fibras textiles y muchas otras aplicaciones. Estos se obtienen por la reacción entre dos monómeros di- o polifuncionalizados, por ejemplo, dioles y diisocianatos (ver Figura 4.1).

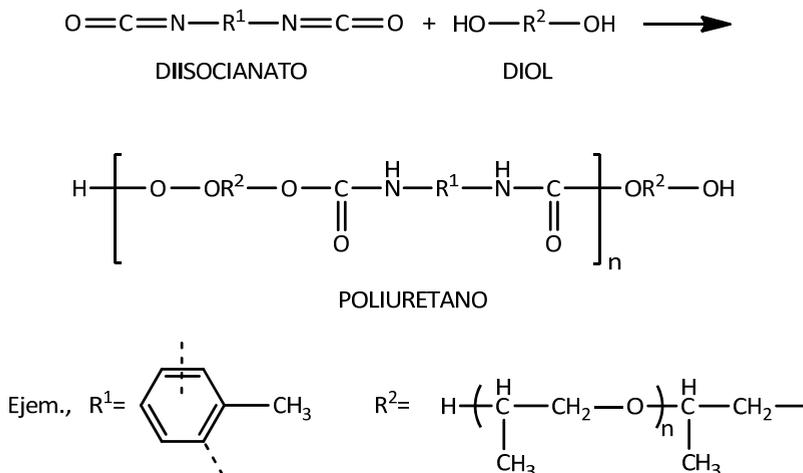


Figura 4.1 Síntesis de poliuretanos por la reacción entre dioles y diisocianatos.^[1]

El diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de difenilmetano (MDI) son los isocianatos de mayor importancia industrial. En términos generales, el TDI se emplea en la producción de espumas flexibles y el MDI en la producción de espumas rígidas^[2]. En la actualidad, la ruta de síntesis a nivel industrial para la obtención de estos poliisocianatos aromáticos se basa en la reacción con fosgeno de las respectivas aminas primarias. La Figura 4.2 esquematiza el proceso de obtención del TDI a partir del 2,4-diaminotolueno (DAT).

El uso de fosgeno entraña diversos inconvenientes asociados a su toxicidad y difícil manipulación. De hecho, a temperatura y presión ambiente es un gas corrosivo, que durante la primera guerra mundial fue empleado como arma química^[3]. Por tal motivo existe un considerable interés en desarrollar nuevas rutas sintéticas para la obtención de poliisocianatos aromáticos empleando reactantes más seguros y ambientalmente amigables. Adicionalmente, el cloro proveniente del fosgeno debe ser retirado en forma de NaCl, por lo que se usan soluciones de NaOH cuya disposición genera impactos ambientales adicionales y afecta negativamente la economía del proceso^[4].

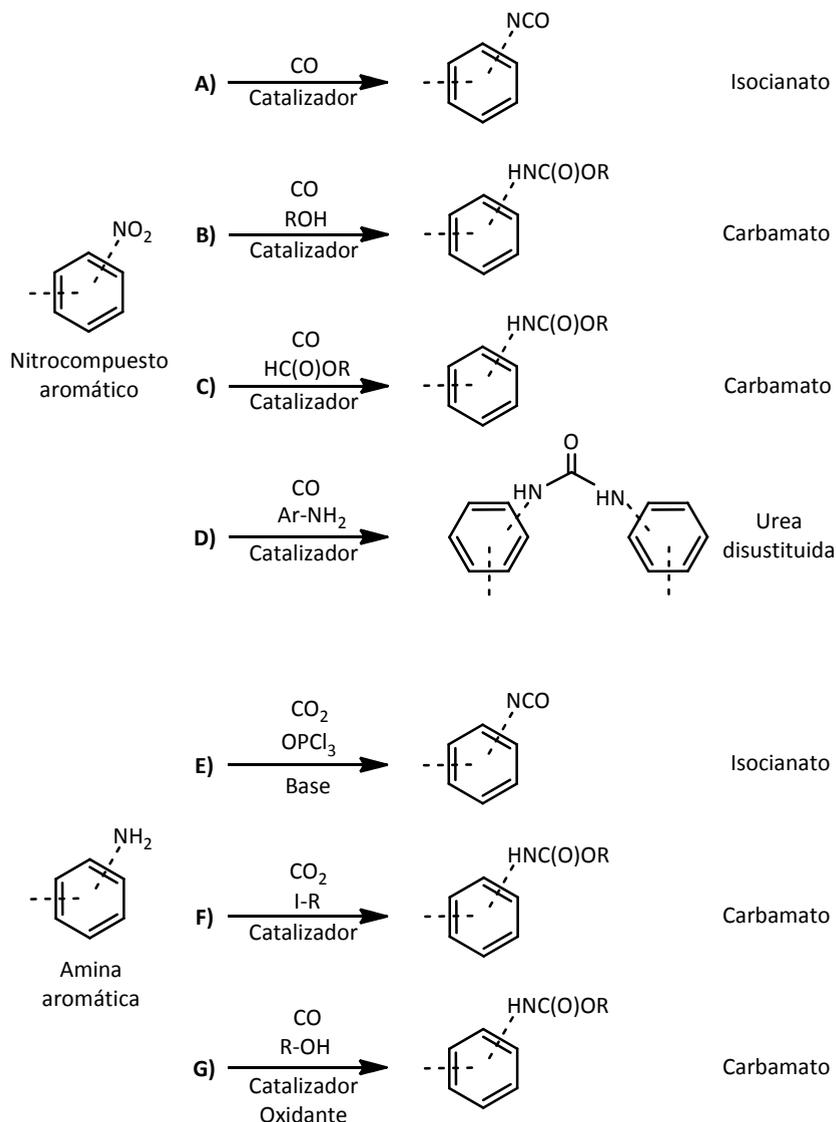
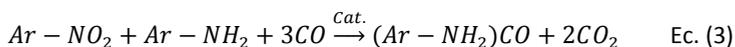
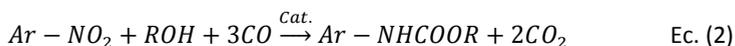


Figura 4.3 Síntesis de isocyanatos y de precursores de isocyanatos a partir de nitrocompuestos aromáticos (A-D) y de aminas aromáticas (E-G).

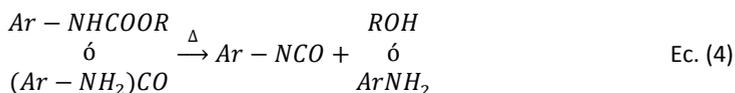
Entre los catalizadores más empleados en esta reacción se encuentran el rodio, el paladio y diferentes sales de metales nobles junto con diferentes tipos de promotores: ácidos de Lewis^[6], óxidos de hierro y molibdeno^[7], compuestos organofosforados^[8], pentóxido de vanadio y dióxido de molibdeno^[9] o ligandos

orgánicos^[10]. Sin embargo, este tipo de sistemas catalíticos funciona mejor en la carbonilación indirecta, para generar carbamatos, por lo que se ha dedicado mucha mayor atención a esta ruta alternativa que, además, tiene la ventaja de la menor toxicidad de los carbamatos con respecto a los isocianatos^[11].

La carbonilación indirecta puede considerarse como una reacción en dos pasos. El primero es una carbonilación directa seguida por la reacción del isocianato con un alcohol o con una amina para formar, respectivamente, un carbamato o una urea disustituida, (ver Ecuaciones 2 y 3).



Estos dos compuestos son precursores de los isocianatos, pues pueden descomponerse térmicamente para obtener los respectivos isocianatos^[12], (Ecuación 4).

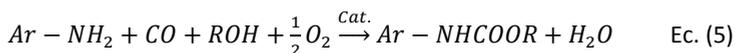


Entre los sistemas catalíticos para la carbonilación indirecta se encuentran los compuestos azufrados promovidos con sales de vanadio^[13]; metales nobles soportados en presencia de ligandos^[14]; el conjunto MCl_n /Ligando/Ácido de Lewis^[15] ($M = Pd, Ru; n = 2,3$) o clústeres de Rh o Ru^[16] en presencia de un co-catalizador como NEt_4Cl ^[17]. Los quelantes nitrogenados^[14, 18] y fosforados^[19] son particularmente útiles para aumentar la actividad del catalizador.

Partiendo desde las anilinas existen tres procesos alternativos para la síntesis de isocianatos evitando el uso de fosgeno: la carboxilación (ruta E en la Figura 4.3) para generar isocianatos directamente y la carboalcoxilación (ruta F) y la carbonilación oxidativa (ruta G) para generar carbamatos.

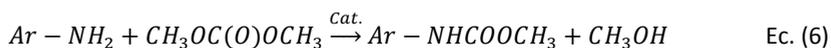
En la reacción de carboxilación el cloruro de fosforoilo o el óxido fosfórico reacciona con aniones carbamatos derivados de la reacción entre una amina, el CO_2 y una base, para producir los respectivos isocianatos^[20]. En la carboalcoxilación la amina reacciona con una sal orgánica de cobre y CO_2 para generar un complejo de cobre-carbamato el cual, a su vez, se hace reaccionar con yoduro de metilo para generar el carbamato^[21]. La carbonilación oxidativa de aminas (Ecuación 5), ha sido un proceso mejor estudiado, empleando una gran variedad de catalizadores, similares a aquellos empleados en la carbonilación

reductiva de nitrocompuestos. Entre ellos se pueden encontrar compuestos de selenio^[22]; sales de metales como Co, Mn, Rh, Ru y Pd coordinados con compuestos macrocíclicos o nitrogenados en presencia de un co-catalizador de iodo^[23]; sales de Pd y de Cu en presencia de ácidos orgánicos e inorgánicos^[24]; sales de Pd y Ru depositadas en zirconia sulfatada^[25] y catalizadores de Au depositados en resinas de intercambio iónico pre-tratadas con Na o K^[26].

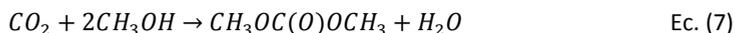


Ninguno de los procesos descritos se encuentra aún en la etapa de explotación industrial, principalmente por las desventajas económicas que representan el uso de metales preciosos como catalizadores y las operaciones de separación y recuperación de los mismos o de los promotores empleados, en general. Más específicamente, los procesos de carbonilación de nitrocompuestos incorporan de manera efectiva únicamente una tercera parte del CO alimentado. Más aún, la utilización de un exceso de este reactivo requiere su posterior separación del CO₂, lo que encarece la operación. Por otra parte, en muchos de los procesos de carbonilación oxidativa de aminas se emplean mezclas potencialmente peligrosas de CO y O₂ en condiciones de reacción extremas (50-400 bar, 443K) lo que los hace poco atractivos para producciones a gran escala^[4].

Un proceso diferente a los anteriormente descritos permite la obtención de carbamatos a través de la carbamoilación catalizada de aminas aromáticas con alquil carbonatos, por ejemplo, el dimetilcarbonato (DMC), Ecuación 6.



La primera ventaja que ofrece este proceso es la baja toxicidad del DMC en comparación con la del fosgeno (ver Tabla 4.1). Aunque en principio esta reacción atrajo poca atención debido a que el DMC se sintetizaba a partir de fosgeno y de metanol, el desarrollo de un proceso industrial para obtener el DMC a partir de CO, O₂ y metanol^[27] convirtió este método de síntesis en una ruta atractiva para la obtención de carbamatos^[28]. Una segunda ventaja asociada con el uso del DMC radica en la posibilidad de sintetizarlo a partir de metanol, obtenido en la síntesis del carbamato, y de CO₂, (Ecuación 7), disminuyendo notoriamente el impacto ambiental del proceso global^[29], aunque debe mencionarse que la separación del azeotropo DMC-metanol encarecería el proceso^[4].



PROPIEDADES	DMC	FOSGENO
Toxicidad oral aguda (ratas)	LD ₅₀ 13.8 g/kg	
Toxicidad aguda por contacto (cobayas)	LD ₅₀ > 2.5 g/kg	
Toxicidad aguda por inhalación (ratas)	LC ₅₀ 140 mg/L; (4h)	LC ₅₀ 16 mg/m ³ ; (75min)
Propiedades mutagénicas	No	
Propiedades irritantes (conejos. Ojos, piel)	No	Corrosivo
Biodegradabilidad (OECD 301 C)	> 90% (28 días)	Hidrólisis rápida
Toxicidad aguda (peces) (OECD 203)	NOEC 1000 mg/L*	
Toxicidad aguda en bacterias aerobias de aguas de desecho. (OECD 209)	EC ₅₀ > 1000 mg/L	

*NOEC: Concentración que no produce ningún efecto.

Tabla 4.1 Propiedades toxicológicas de dimetilcarbonato y del fosgeno^[30].

Para la reacción de carbamoilación de aminas se ha reportado del uso de diferentes tipos de catalizadores: alcóxidos de Na y K^[31], sales de Pb^[32], Sn^[33], Zn^[34], It^[35] y Sc^[36], materiales mesoporosos (Al-SBA-15^[37]) y γ -Al₂O₃^[38].

En resumen, de las posibles rutas de síntesis planteadas para la obtención de isocianatos en procesos libres de fosgeno, la carbamoilación de aminas aromáticas con dimetilcarbamato tiene un gran potencial de desarrollo.

4.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y DE LOS OBJETIVOS

Recientemente hemos reportado un nuevo sistema catalítico de oro soportado sobre óxido de cerio que exhibe una excelente actividad y selectividad para la carbamoilación de aminas aromáticas^[39], (Tabla 4.2). Esta nueva metodología se ilustra en la Figura 4.4 para la obtención del producto de dicarbamoilación del 2,4-diaminotolueno, el cual es un precursor del toluendiisocianato que, como ya se mencionó, es una importante materia prima en la industria de los polímeros.

La reacción selectiva comprende la transferencia secuencial de dos grupos metoxicarbonílicos (-COOCH₃) del DMC al DAT, generando en un primer paso los intermedios orto- **1** y para- **2** monocarbamoilados los cuales reaccionan de nuevo para formar el producto de dicarbamoilación deseado **3**. En la secuencia de reacción no selectiva, el DAT y los intermedios monocarbamoilados se metilan para obtener aminas monometiladas **4** y **5** y polimetiladas, junto con una mezcla compleja de productos monocarbamoilados-metilados **6**, (ver Figura 4.4).

Catalizador	Conversión DAT, %	RENDIMIENTOS, %		
		Dicarbamato (3)	Monocarbamatos (1) + (2)	No selectivos (6)
Au/CeO ₂ (5nm)	99	96	4	-
Au/CeO ₂ (40nm)	65	-	73	27
CeO ₂ D _p = 5nm	92	52	48	-
CeO ₂ D _p = 40nm	-	-	-	-
Au/TiO ₂	58	-	10	90
Au/Fe ₂ O ₃	27	-	-	100

Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= 0.5%mol Au/DAT (Au/Óxido= 0.44%w Au); CeO₂= 100mg, t= 7h, T= 140 °C.

Tabla 4.2 Resultados de la reacción del DAT con DMC en presencia de diferentes tipos de catalizadores^[39a].

En el mencionado estudio, también se demostró que las partículas de oro soportadas en el óxido de cerio nanoparticulado (D_p= 5nm) son más selectivas que cuando están soportadas en TiO₂, Fe₂O₃ o en CeO₂ de mayor tamaño de partícula (D_p= 40nm). Es interesante observar que cuando se emplea como catalizador el CeO₂ nanoparticulado, sin oro en su superficie, la actividad disminuye, pero la selectividad se mantiene. Este resultado sugiere la posibilidad de obtener un catalizador activo y selectivo constituido únicamente por óxido de cerio para la reacción de carbamoiación de aminas aromáticas.

En tal sentido, sería interesante preguntarse sobre la influencia de los planos cristalinos expuestos por el catalizador de CeO₂ sobre su actividad. La influencia de los planos cristalinos expuestos por los catalizadores sobre su actividad catalítica ha sido objeto de diferentes estudios. Por ejemplo, para el catalizador de hierro empleado en la síntesis de amoniaco se ha demostrado que sobre los planos cristalinos (111) y (211) la velocidad de reacción es cerca de 500 veces mayor que sobre la superficie (110)^[40]. En la bencilación de tolueno se ha reportado que los cristales hexagonales de MgO, que exponen mayoritariamente los planos (111), exhiben una velocidad de reacción seis veces mayor que la observada en muestras nanocristalinas^[41]. Lee et al. muestran cómo la selectividad de un catalizador de Pt puede ser controlada modificando la forma de las partículas de platino usadas en la isomerización de olefinas *trans* a su configuración *cis*, de menor estabilidad. En este caso, las partículas de platino que exponen los planos cristalinos (111) estabilizan al *cis*-2-buteno y

favorecen la transformación *trans* a *cis*^[42]. El mismo óxido de cerio ha demostrado que, para la reacción de oxidación de CO, las facetas cristalinas (001) y (110) son hasta dos veces más activas que las (111)^[43]. Nótese que en nuestro caso, ya en 1988 mostramos que era posible preparar catalizadores de Pd soportado con orientaciones de caras (111), (100) y (110) diferentes y que estas presentaban distinta actividad para la deshidrogenación de metilciclohexano^[44].

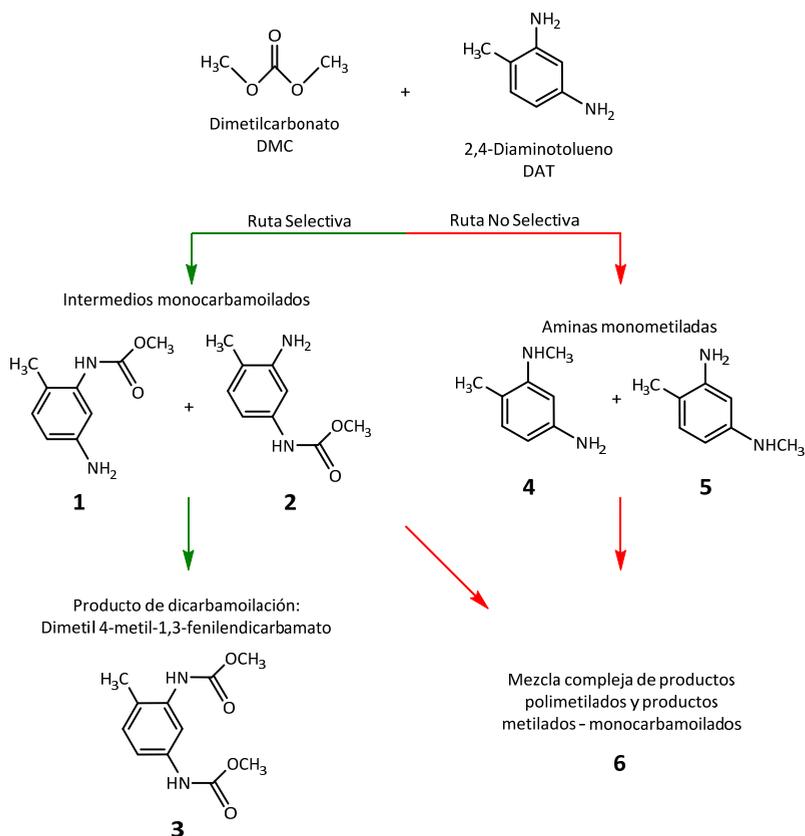


Figura 4.4 Esquema de reacción del DAT con el DMC sobre catalizadores de Au/CeO₂. Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= 0.5%mol Au/DAT (Au/CeO₂= 0.44%w Au), T= 140 °C^[39a].

Ya que la selectividad y actividad del catalizador pueden verse influenciadas por la superficie expuesta por el cristal, el objetivo de este capítulo es el estudio de la reacción de carbamoilación de aminas aromáticas con dimetilcarbonato cuando esta tiene lugar sobre diferentes planos cristalinos del óxido de cerio.

Para empezar, se investigará por medio de la teoría del funcional de densidad (DFT) la reacción de carbamoilación de la anilina sobre tres superficies estequiométricas de CeO_2 , la (111), la (110) y la (100), las cuales, desde el punto de vista termodinámico, son de las más estables^[45]. Posteriormente se sintetizarán nanocristales de óxido de cerio que expongan de manera preferencial cada una de las facetas cristalinas mencionadas y se evaluará su desempeño en la reacción entre el diaminotolueno y el dimetilcarbonato.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Estudio teórico del mecanismo de reacción

La ruta para la disociación del DMC se inicia con su adsorción en la configuración *trans*, menos estable, con el oxígeno carbonílico interactuando con el centro Ce^{+4} (ver Figura 4.5).

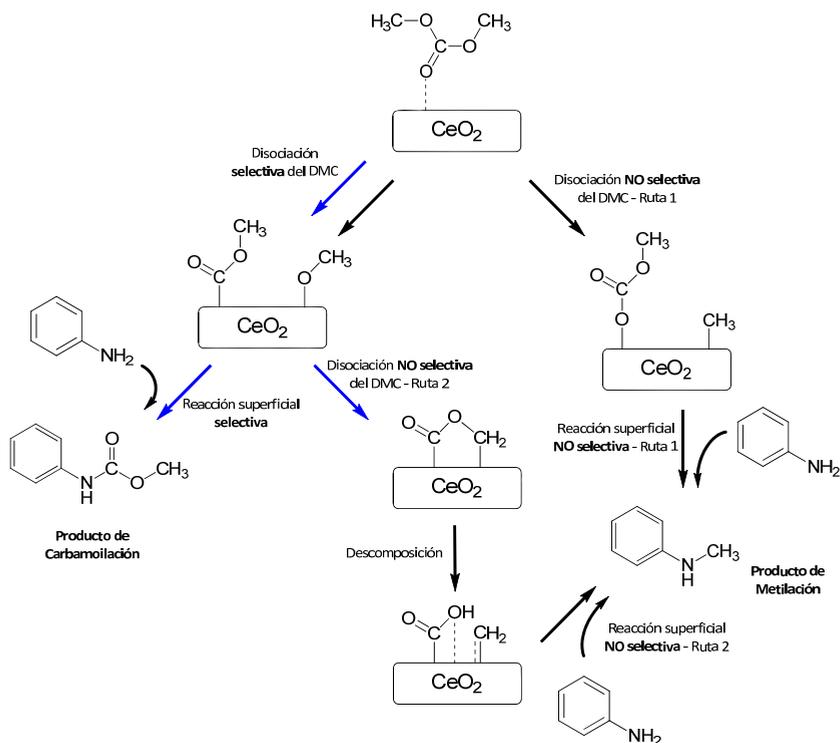


Figura 4.5 Mecanismo de reacción para la carbamoilación y la metilación de la anilina sobre el CeO_2 .

Las energías de adsorción calculadas, de -4.4, -11.1 y -11.5 kcal/mol sobre los planos cristalinos (111), (110) y (100), respectivamente, se ajustan bien con la coordinación del centro Ce^{+4} en donde se adsorbe el DMC. La superficie (111) presenta centros Ce^{+4} que se encuentran rodeados de siete átomos de oxígeno mientras que las superficies (110) y (100) exponen centros Ce^{+4} rodeados de seis átomos de oxígeno. Una vez el DMC se encuentra adsorbido en la superficie, su disociación puede darse por dos rutas diferentes. En la ruta selectiva, la disociación tiene lugar a través de un estado de transición en el cual los átomos de oxígeno de la superficie del CeO_2 (O_{sup}) tienen un papel fundamental en la activación del DMC. Como se puede observar en la Figura 4.6, la formación de un nuevo enlace $C-O_{sup}$ genera una estructura CO_4 tetraédrica similar a la encontrada en los estados de transición para los mecanismos de reacción SN_2 , lo cual facilita la escisión del enlace $CH_3OCO-OCH_3$. Las energías de activación calculadas para esta disociación son similares para las tres superficies e inferiores a 9.2 kcal/mol (Figura 4.7 y Tabla 4.3), lo cual implica que la disociación selectiva del DMC para generar el fragmento $-COOCH_3$ de interés, ocurre fácilmente a bajas temperaturas sobre las tres superficies estudiadas.

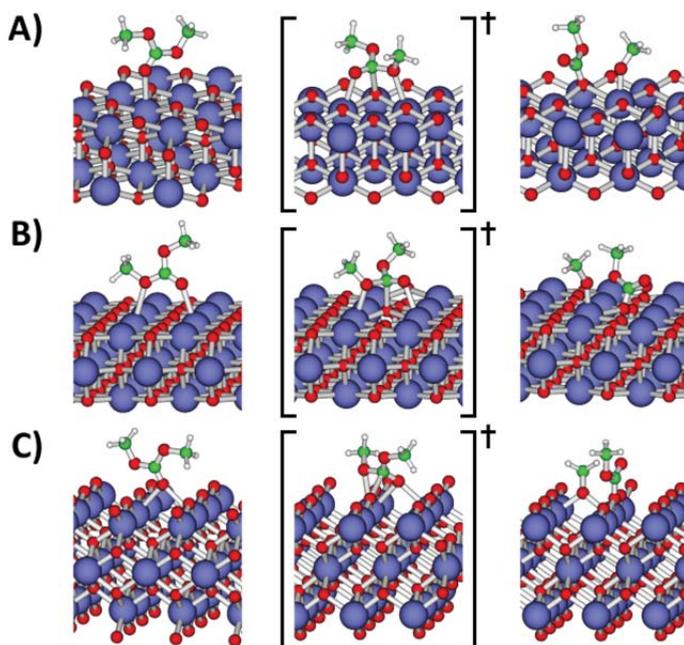


Figura 4.6 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la disociación selectiva del DMC sobre las superficies de CeO_2 A) (111), B) (110) y C) (100). La columna de la izquierda para los reactivos, los estados de transición en el centro y los productos en la columna de la derecha. Ce: ●, O: ●, C: ● e H: ●.

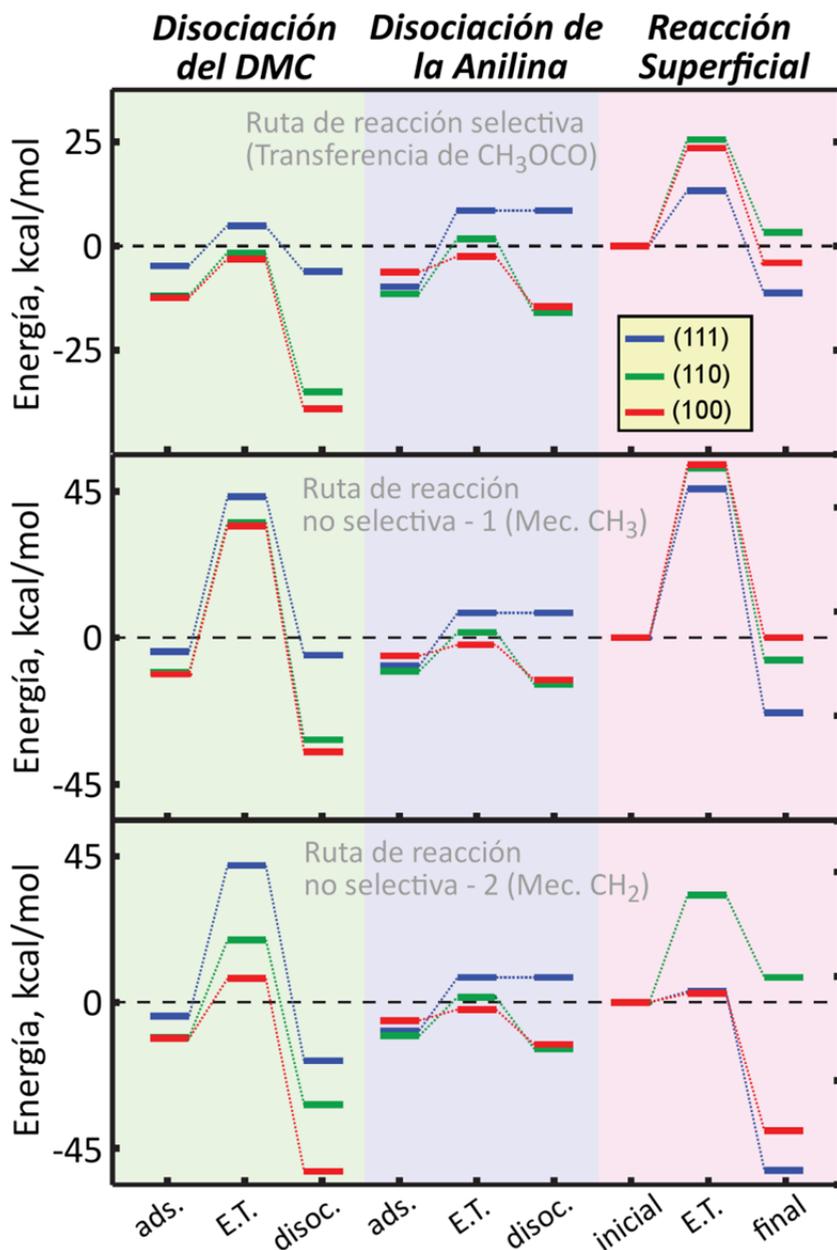


Figura 4.7 Esquema de las energías involucradas en los dos mecanismos de reacción entre el DMC y la anilina sobre las superficies estequiométricas de CeO₂ (111), (110) y (100). Carbamoilación (mecanismo selectivo) y metilación (mecanismo no selectivo).

Etapa elemental	(111)	(110)	(100)
Disociación selectiva del DMC.	7.8	8.5	8.5
Disociación no selectiva del DMC: Ruta 1.	50.0	56.5	46.8
Disociación no selectiva del DMC: Ruta 2.	47.5	30.9	18.9
Deprotonación de la anilina.	16.8	12.2	1.6
Reacción superficial selectiva.	12.2	18.0	21.7
Reacción superficial no selectiva: Ruta 1.	47.0	53.5	54.7
Reacción superficial no selectiva: Ruta 2.	3.5	33.9	2.8

Tabla 4.3 Energías de activación calculadas (en kcal/mol) para las etapas elementales ilustradas en la Figura 4.5.

La descomposición no selectiva del DMC también se estudió por medio de dos diferentes rutas de reacción. La transferencia directa de un grupo metilo, $-\text{CH}_3$, desde el DMC adsorbido hacia la superficie del óxido siguiendo la ruta de reacción 1 (Figuras 4.5 y 4.7) involucra energías de activación superiores a los 45 kcal/mol sobre las tres superficies del CeO_2 , sugiriendo que es improbable que la reacción tenga lugar siguiendo esta ruta. Las altas energías de activación observadas en este caso se originan por la falta de interacción entre el grupo $-\text{CH}_3$ y las superficies de CeO_2 en los correspondientes estados de transición (ver Figura 4.8).

De acuerdo con la ruta de reacción 2 (Figuras 4.5 y 4.7), el fragmento $-\text{COOCH}_3$ formado en la disociación selectiva del DMC sufre una deprotonación y se descompone posteriormente en $-\text{CH}_2-$ y CO_2 . En este caso la basicidad de los átomos de oxígeno superficiales, O_{sup} , juega un papel fundamental al promover la etapa de deprotonación, y las energías de activación calculadas decrecen casi linealmente desde 47.5 kcal/mol sobre la superficie (111) a 18.9 kcal/mol sobre la superficie (100) (Tabla 4.3). Esta tendencia sugiere que la etapa de deprotonación no selectiva apenas ocurrirá sobre los planos (111) pero debe ser muy rápida sobre los planos (100). Después de la deprotonación, el fragmento $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ permanece fuertemente adsorbido a la superficie del CeO_2 a través de dos enlaces $\text{C}-\text{O}_{\text{sup}}$, lo que indica que este fragmento, si se produce, estará termodinámicamente estabilizado y puede descomponerse fácilmente en CO_2 y el grupo metileno, $-\text{CH}_2-$ (ver Figura 4.9). En efecto, esta etapa de descomposición se calculó sobre la superficie (100), donde la probabilidad de que se forme el fragmento $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ es mayor, y se encontró que la energía de activación es de 13.8 kcal/mol.

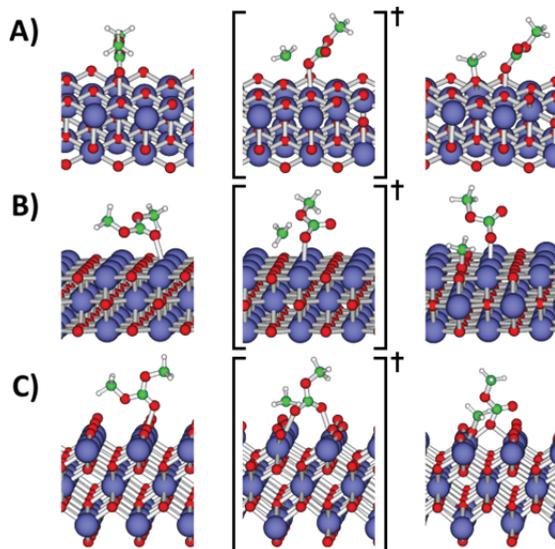


Figura 4.8 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la disociación no selectiva del DMC para generar un grupo metilo sobre las superficies de CeO_2 A) (111), B) (110) y C) (100). Ce: ●, O: ●, C: ● y H: ●

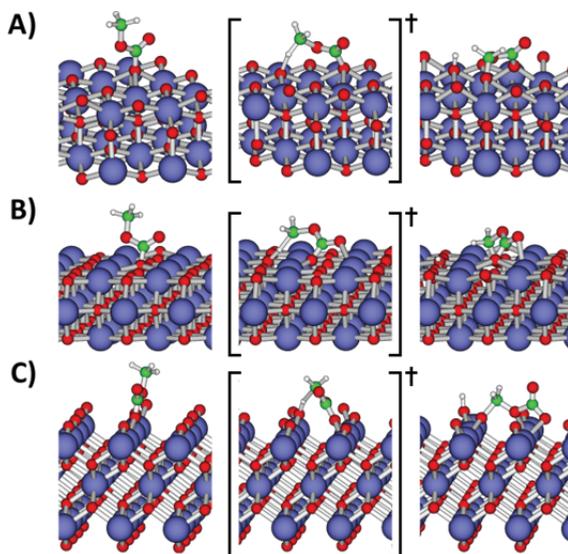


Figura 4.9 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la disociación no selectiva del fragmento $-\text{COOCH}_3$ a través de la deprotonación de un grupo metilo terminal sobre las superficies de CeO_2 A) (111), B) (110) y C) (100). Ce: ●, O: ●, C: ● y H: ●.

El segundo reactivo, la anilina, se adsorbe en todas las superficies de CeO_2 , interactuando con un centro Ce^{+4} a través del átomo de nitrógeno (Figura 4.10). Las energías de adsorción calculadas para la anilina son -9.0, -10.6 y 5.8 kcal/mol para los planos cristalinos (111), (110) y (100), respectivamente. La deprotonación de la anilina ocurre por la transferencia directa de un átomo de hidrógeno a un átomo de oxígeno de la superficie y la basicidad del átomo de oxígeno superficial, O_{sup} , de nuevo determina la energía de activación de esta etapa (Tabla 4.3). Una vez se ha deprotonado, el fragmento PhNH^- permanece enlazado a un centro Ce^{+4} .

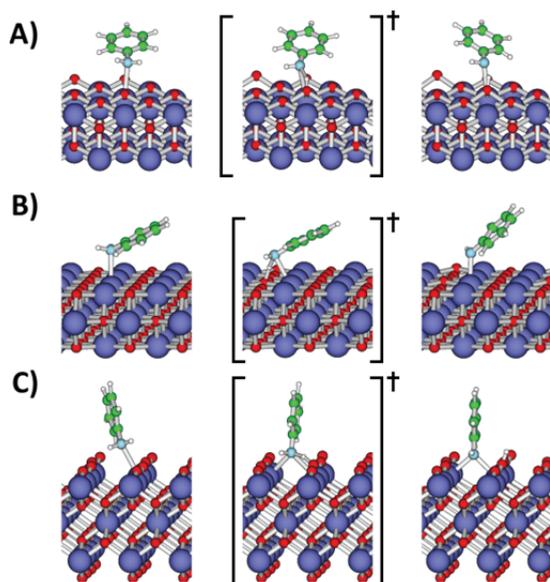


Figura 4.10 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la deprotonación de la anilina sobre las superficies de CeO_2 A) (111), B) (110) y C) (100). Ce: ●, O: ●, C: ●, N: ● y H: ●

La reacción selectiva superficial entre la anilina deprotonada y el fragmento $-\text{COOCH}_3$ sobre las superficies (111) y (110) ocurre a través de un estado de transición similar al encontrado para la disociación selectiva del DMC, en el cual el átomo de C enlazado a un átomo de oxígeno superficial O_{sup} posee una coordinación casi tetraédrica (Figura 4.11). Ya que la estabilidad termodinámica de los fragmentos involucrados en la reacción selectiva es considerablemente mayor sobre las caras (110) y (100) que sobre la superficie (111) de alta energía (Figura 4.7), las energías de activación obtenidas son más altas para las dos primeras. La energía de activación calculada para el acoplamiento selectivo es

de 21.7 kcal/mol sobre la superficie (100) y de 18 kcal/mol sobre la (110). En ambos casos, la reacción superficial se convierte en la etapa controlante de la velocidad de reacción. Por otra parte, sobre la superficie (111) la energía de activación de la reacción selectiva es de solo 12.2 kcal/mol, por lo que sobre esta superficie, la deprotonación de la anilina se convierte en la etapa controlante de la velocidad, con una energía de activación de 16.8 kcal/mol. Esto indica que, mientras las dos rutas no selectivas de disociación sobre la superficie (111) involucran energías de activación superiores a 45 kcal/mol, las energías de activación calculadas para las etapas elementales de la ruta de reacción selectiva son inferiores a 12.2 kcal/mol. Teniendo en cuenta lo anterior, puede concluirse que la superficie (111) del CeO_2 debe ser altamente selectiva para la reacción de carbamoilación. Una conclusión similar puede extraerse para la superficie (110), aunque en este caso existe una diferencia entre las energías de activación para la reacción superficial (18.0 kcal/mol) y la disociación no selectiva (30.9 kcal/mol).

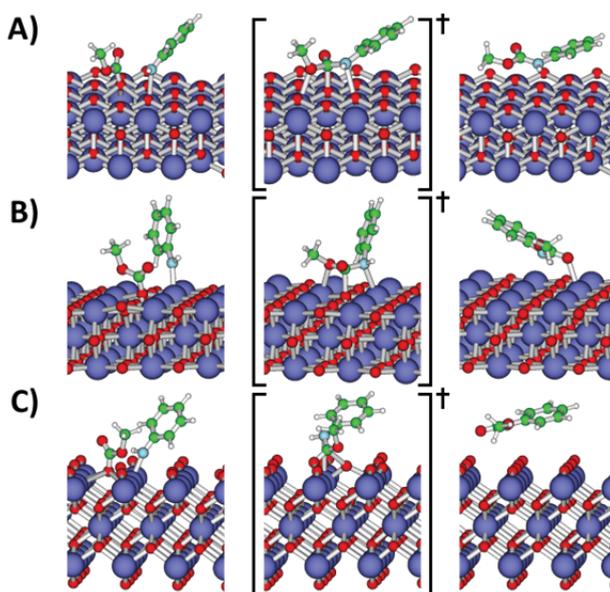


Figura 4.11 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la reacción superficial selectiva entre la anilina deprotonada y el fragmento $-\text{COOCH}_3$ adsorbidos sobre las superficies de CeO_2 A) (111), B) (110) y C) (100).

Ce: ●, O: ●, C: ●, N: ● y H: ●.

En cuanto a las energías de activación calculadas para la reacción superficial no selectiva entre la anilina deprotonada y un grupo metilo enlazado a la superficie

se encontró que son superiores a 45 kcal/mol para todas las superficies, debido al hecho de que la transferencia del grupo metilo no está estabilizada por ninguna interacción con la superficie de CeO₂ (Figura 4.12). Por tal razón, esta ruta de reacción puede ser descartada para todas las superficies estudiadas.

La segunda ruta no selectiva considerada para la reacción superficial involucra una transferencia del grupo -CH₂- al fragmento PhNH- adsorbido. Para esta ruta se encontró que la energía de activación es muy baja, casi inexistente, sobre las superficies (111) y (100) indicando que, si la disociación no selectiva del DMC tiene lugar, la formación de los productos de metilación (no selectivos) no está impedida a ninguna temperatura de reacción. Sin embargo, de acuerdo con la Figura 4.7 y con las energías de activación reportadas en la Tabla 4.3, los grupos -CH₂- se forman únicamente sobre los planos (100), lo que sugiere que esta superficie de CeO₂ probablemente conduzca a la formación de productos no deseados de metilación.

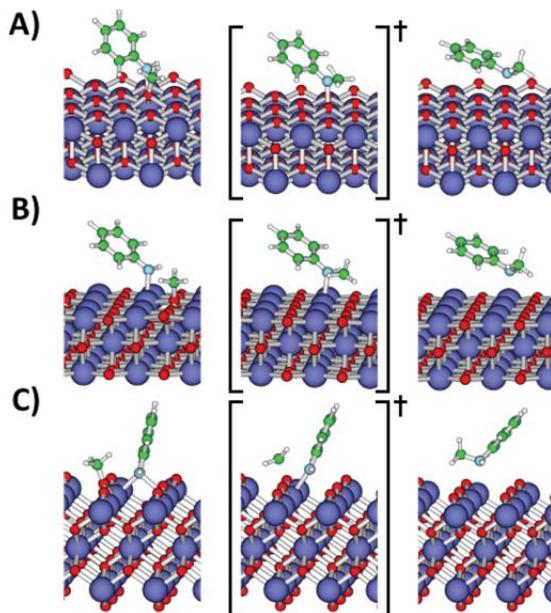


Figura 4.12 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la reacción superficial no selectiva entre la anilina deprotonada y un grupo metilo adsorbidos sobre las superficies de CeO₂ A) (111), B) (110) y C) (100).

Ce: ●, O: ●, C: ●, N: ● y H: ●.

Por último, para cerrar el ciclo catalítico, se calculó la ruta para la desorción del fragmento $-\text{OCH}_3$ de la superficie. Estos fragmentos se desorben como metanol, el cual se forma por la reacción entre los grupos $-\text{OCH}_3$ formados por la disociación del DMC y los átomos de hidrógeno adsorbidos que se generan durante la deprotonación de la anilina. Se encontró que la formación de metanol tiene lugar sin requerir energía de activación sobre todas las superficies de CeO_2 estudiadas. Esto quiere decir que esta etapa de reacción no está limitada cinéticamente y que no existe riesgo de envenenamiento de la superficie por parte de los fragmentos $-\text{OCH}_3$ y $-\text{H}$.

Adicionalmente, se estudió la actividad de las superficies parcialmente reducidas del CeO_2 en la disociación del DMC (Figura 4.13).

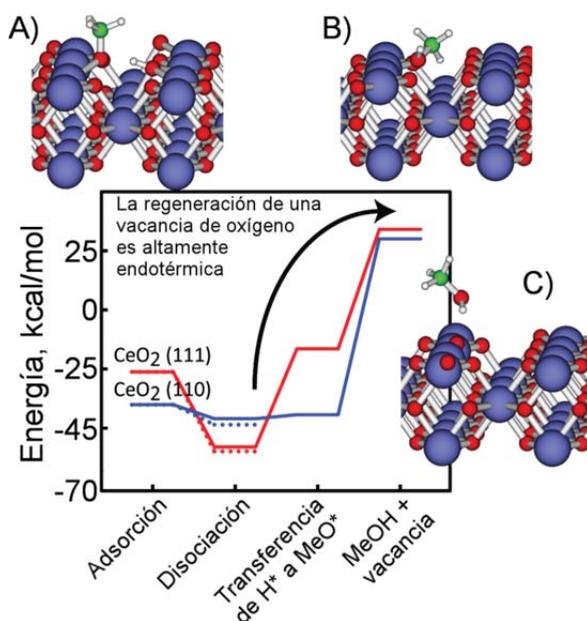


Figura 4.13 Perfiles energéticos para la regeneración de vacantes de oxígeno a través de la formación de metanol sobre las superficies de CeO_2 (111) (línea roja) y (110) (línea azul), y estructuras optimizadas calculadas para la superficie (111): A) metanol adsorbido disociativamente sobre una vacancia de oxígeno, B) especie intermedia resultante de la transferencia de un átomo de hidrógeno desde un oxígeno superficial hacia el oxígeno del fragmento metóxido, y C) desorción del metanol. Ce: ●, O: ●, C: ● y H: ●.

Se encontró que las vacantes de oxígeno son sitios altamente activos para enlazar y disociar el DMC. Sin embargo, una vez se ha disociado, los fragmentos del DMC ($\text{CH}_3\text{OCOO-}$, $\text{CH}_3\text{O-}$, o CO_3) rápidamente ocupan la vacante de oxígeno a través de sus oxígenos terminales, liberando una cantidad considerable de energía. La regeneración de los sitios activos a través de la formación y la desorción de CH_3OH es fuertemente endotérmica, indicando que los defectos por vacantes de oxígeno, inclusive si están presentes al inicio de la reacción, serán inmediatamente ocupados sin la posibilidad de regenerarse y la reacción procederá, en lo sucesivo, sobre una superficie estequiométrica.

Así pues, el estudio teórico permite concluir que un catalizador de óxido de cerio activo y selectivo para la reacción de carbamoilación debe exponer preferencialmente los planos cristalinos (111) o (110) pues sobre estos planos es más probable la reacción de disociación selectiva del DMC y el acoplamiento selectivo del DMC y de la anilina. Por otra parte, aunque la reacción selectiva sobre el plano (100) muestra unas energías de activación comparables a las de las caras (111) o (110), las reacciones no selectivas son mucho más probables sobre las caras (100), por lo que un catalizador de óxido de cerio selectivo en la carbamoilación debe evitar exponer la cara (100).

4.3.2 Síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores de CeO_2 con planos cristalinos bien definidos

Con el fin de corroborar las conclusiones del estudio teórico y diseñar un catalizador de carbamoilación basado en CeO_2 , se sintetizaron tres catalizadores diferentes de óxido de cerio, cada uno de los cuales expone preferentemente planos cristalinos (111) o (110) o (100). Una vez obtenidos, los catalizadores se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (HAADF-STEM), difracción de rayos X (DRX) y se determinaron sus áreas superficiales a partir de las isoterma de adsorción de nitrógeno usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por último, se evaluó el comportamiento de estos catalizadores en la reacción de carbamoilación entre el 2,4-diaminotolueno (DAT) y el dimetilcarbonato (DMC).

4.3.2.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores de CeO_2 .

La síntesis de un catalizador de óxido de cerio que exponga preferiblemente ciertos planos cristalinos debe contemplar también la obtención de partículas muy pequeñas (nanopartículas), con una gran área superficial de tal forma que su aplicación práctica sea posible. Se acepta que la anisotropía estructural de los cristales es la principal fuerza impulsora para la formación de nanoestructuras que exponen planos cristalinos bien definidos en síntesis libres de agentes directores de estructura. La estructura de los cristales de CeO_2 es isotrópica y da lugar al crecimiento preferencial de nanopartículas poliédricas^[46], por lo que es necesaria la incorporación de diferentes aditivos (surfactantes o polímeros) como agentes directores de estructura durante la síntesis, de tal forma que se induzca el crecimiento anisotrópico de nanoestructuras de forma bien definida^[47]. Sin embargo, ciertos aniones también pueden actuar como agentes directores de estructura y si estos están actuando como contraaniones en los precursores, representan una estrategia simple, conveniente y barata para la obtención de dichas nanoestructuras^[48].

Mai et al.^[49] han reportado la obtención de nanooctaedros, nanorods y nanocubos los cuales exponen preferencialmente las facetas cristalinas {111}, {110} y {100}, respectivamente, a través de un sencillo proceso hidrotérmico en el que los iones nitrato del precursor actúan como agentes directores de estructura en la transformación de nanorods a nanocubos^[50] (ver Figura 4.14).

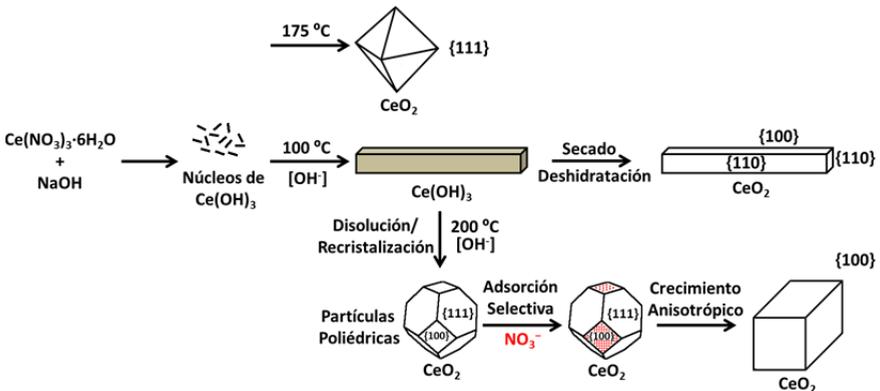


Figura 4.14 Esquema del mecanismo de formación de las nanoestructuras de óxido de cerio. Adaptado de Mai et al.^[48] y Wu et al.^[50]

El proceso hidrotérmico está gobernado por un mecanismo de disolución-recristalización. Cuando se mezcla el precursor de nitrato de cerio hexahidratado con una solución de NaOH se forman los núcleos de hidróxido de cerio (III), $\text{Ce}(\text{OH})_3$, lo cuales son el punto de partida para la obtención de las diferentes nanoestructuras. Si estos núcleos se tratan hidrotérmicamente a 175 °C con concentraciones bajas del ion hidroxilo ($C_{\text{NaOH}} < 1 \text{ mol/L}$), la velocidad de disolución-recristalización es baja y se obtienen las partículas octaédricas que exponen preferencialmente las caras (111). Cuando se eleva la concentración de la base ($C_{\text{NaOH}} \geq 6 \text{ mol/L}$) durante el tratamiento hidrotérmico a 100 °C, la velocidad de disolución-recristalización aumenta ocasionando que los núcleos de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ crezcan anisotrópicamente, obteniéndose los nanorods de CeO_2 que exponen las facetas cristalinas (110) y (100). Es estas condiciones de alta concentración de base y a temperaturas más altas, 200 °C, los nanorods de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ se redisuelven para generar partículas poliédricas de CeO_2 que exponen los planos cristalinos (110) y (100). Los iones nitrato, NO_3^- , se adsorben selectivamente sobre los planos cristalinos (100) favoreciendo el crecimiento de las facetas (110) lo que conlleva la formación de los nanocubos de CeO_2 que exponen únicamente los planos (100)^[49-50].

El procedimiento y las condiciones empleadas para la síntesis de las nanoestructuras de óxido de cerio se reportan en detalle en la Sección 7.2.1.2.

Las Figuras 4.15 y 4.16 muestran, respectivamente, las imágenes TEM y los patrones de DRX de las tres nanoestructuras sintetizadas. Los difractogramas de rayos X revelan que todas ellas poseen la estructura cúbica tipo fluorita característica del CeO_2 . El ensanchamiento de los picos de difracción de los nanorods indica que poseen un tamaño pequeño de partícula. La Tabla 4.4 muestra los resultados del área superficial y del tamaño de partícula obtenido para cada una de las nanoestructuras obtenidas.

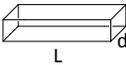
	 (111)	 (110)	 (100)
AREA BET, m ² /g	73	101	28
TAMAÑO DE PARTÍCULA PROMEDIO, nm	23	L= 171 d= 14	31

Tabla 4.4 Área superficial BET y tamaño de partícula promedio de las nanoestructuras sintetizadas.

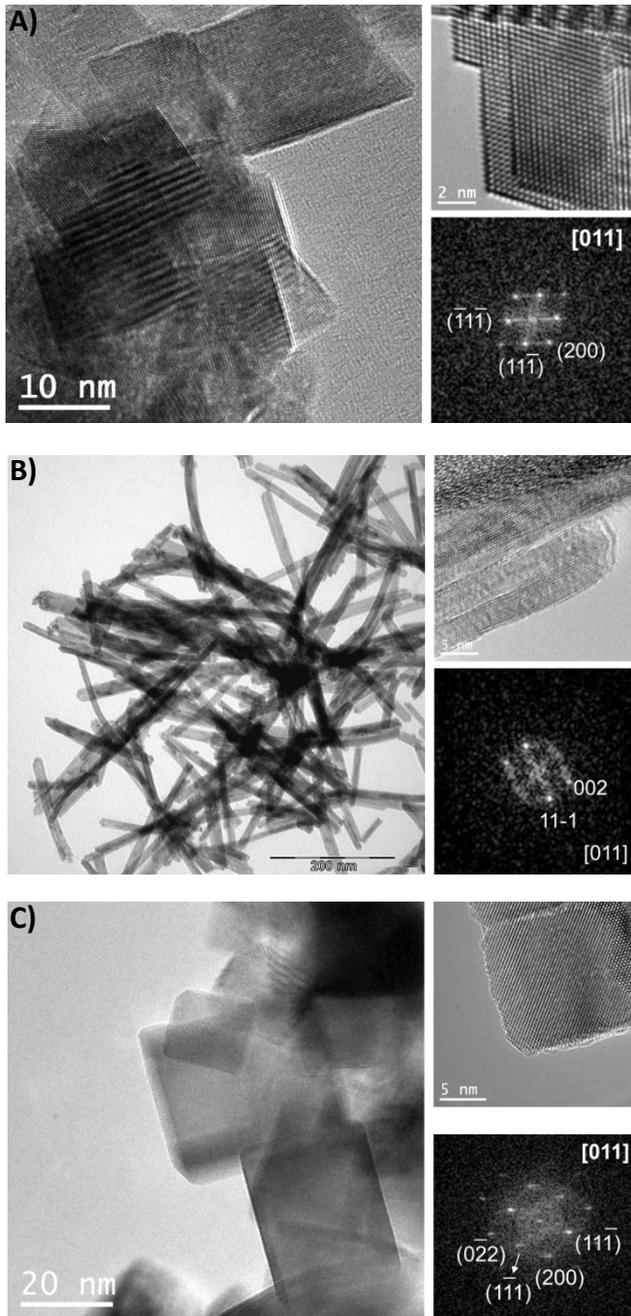


Figura 4.15 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanopartículas de sintetizadas. A) nanooctahedros, B) nanorods y C) nanocubos.

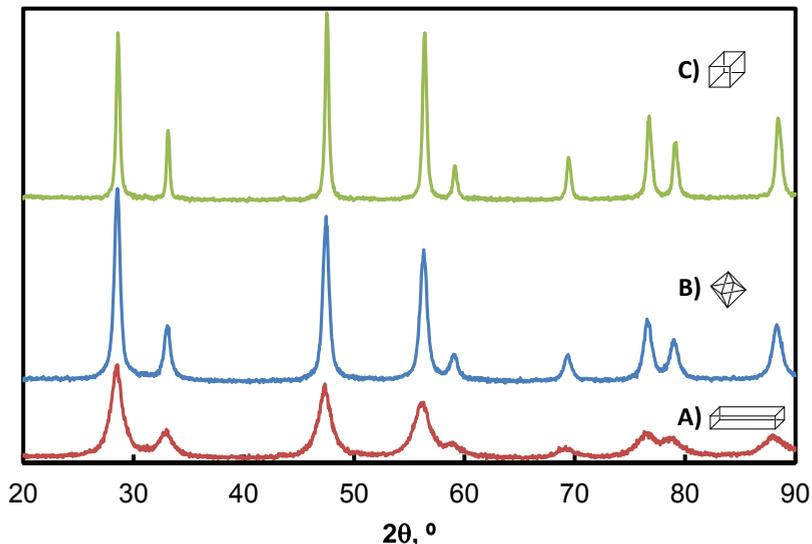


Figura 4.16 Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de CeO_2 sintetizadas. A) nanorods, B) nanooctahedros y C) nanocubos.

4.3.2.2 Evaluación de los catalizadores de CeO_2 con planos cristalinos bien definidos

La actividad de los diferentes tipos de catalizadores se evalúa en la carbamoiación de 2,4-diaminotolueno (ver Figura 4.17). Las condiciones de la reacción se describen en la Sección 7.2.3.3. La Figura 4.18 muestra los resultados obtenidos en dichas reacciones.

Tanto los nanooctaedros como los nanorods muestran una actividad alta, convirtiendo más del 90% del DAT durante la primera media hora de la reacción. Conversiones comparables cuando se emplean nanocubos solo se obtienen después de 5 horas de reacción. El avance de la reacción también es similar para los nanooctaedros y los nanorods, observándose la rápida formación de los intermedios monocarbamoilados **1-2** con rendimientos cercanos al 80% en media hora de reacción y su igualmente rápida transformación al dicarbamato **3** alcanzando unas selectividades finales de cerca del 87%, aunque los nanooctahedros generan el dicarbamato **3** más rápidamente (ver Figura 4.18).

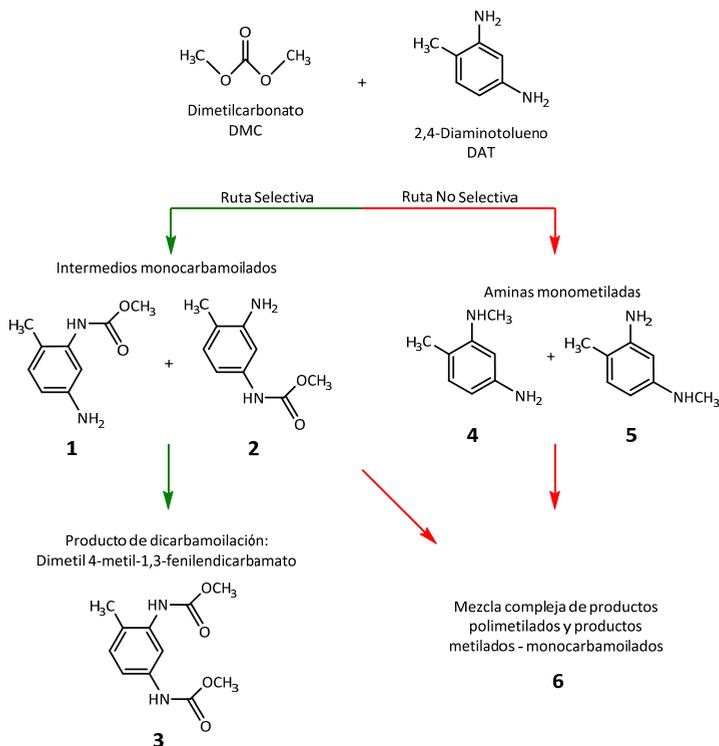


Figura 4.17 Esquema de reacción del DAT con el DMC sobre catalizadores de CeO_2 nanoestructurado. Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= $40.3 \text{ m}^2/\text{mmol DAT}$, $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ bar Ar}$.

Sobre los nanocubos se observa una menor selectividad al producto de dicarbamoilación **3**, de solo un 27% después de 10 horas de reacción. Podemos pues observar que los resultados experimentales concuerdan con las predicciones del estudio teórico, en los que se concluía que la selectividad no depende de la disociación selectiva del DMC, que se produce en cualquiera de las superficies estudiadas, sino que viene determinada por la diferencia entre la energía de activación de la etapa de acoplamiento superficial selectivo y la de la etapa de descomposición no selectiva de los fragmentos $-\text{COOCH}_3$. Dicha diferencia es máxima para las caras (111) (Tabla 4.3).

La formación de los productos no selectivos de metilación **4**, **5**, y **6**, ocurre únicamente al inicio de la reacción sobre los nanorods y los nanooctaedros. Por el contrario, sobre los nanocubos la generación de productos de metilación es muy rápida, tan rápida como la aparición de los intermedios monocarbamoilados y, además, continúa durante toda la reacción.

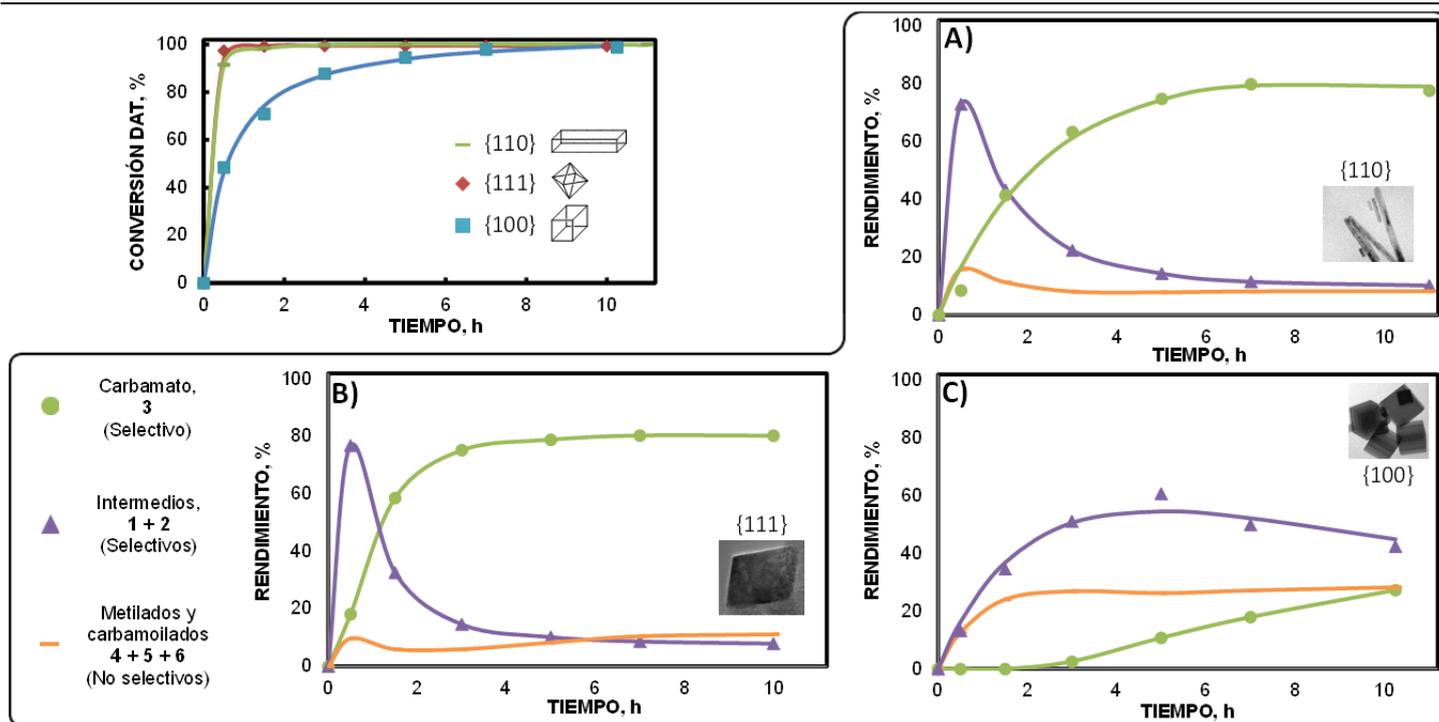


Figura 4.18 Resultados de la reacción de carbamoylación sobre las tres diferentes nanoestructuras de CeO₂, A) Rods, B) Octahedros, C) Cubos. Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= 40.3 m²/mmol DAT, T= 140 °C, P= 3 bar Ar.

De nuevo, este resultado concuerda con las predicciones del modelo teórico que muestran que la formación de productos metilados requiere la presencia de especies $-\text{CH}_2-$, las cuales se producen principalmente por la descomposición del fragmento $-\text{COOCH}_3$, procedente de la disociación selectiva, sobre las facetas (100). Adicionalmente, las energías de activación calculadas para la reacción superficial entre los fragmentos $-\text{CH}_2-$ y $\text{PhNH}-$ (ver Tabla 4.3) indican que, si los dos fragmentos están presentes en la superficie, reaccionarán rápidamente para formar los productos metilados. En suma, resulta claro que la disociación no selectiva del DMC para formar especies $-\text{CH}_2-$ en la superficie de los catalizadores controla la formación de los productos metilados y la selectividad global, y que las facetas (111) pueden ser usadas para evitar que esta reacción tenga lugar.

Considerando los buenos resultados obtenidos con los nanooctahedros de CeO_2 se procedió a evaluar la estabilidad de dichos catalizadores. La Figura 4.19 muestra los resultados de los experimentos de reuso, en donde no se aprecian indicios de pérdida de actividad o selectividad después de cuatro ciclos de reacción. Después de cada ciclo de reacción, el catalizador se recuperó por filtración y se lavó con acetona. Posteriormente se calcinó a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ y se empleó en el siguiente ciclo de reacción. No se observó disminución del área superficial del catalizador después de su calcinación.

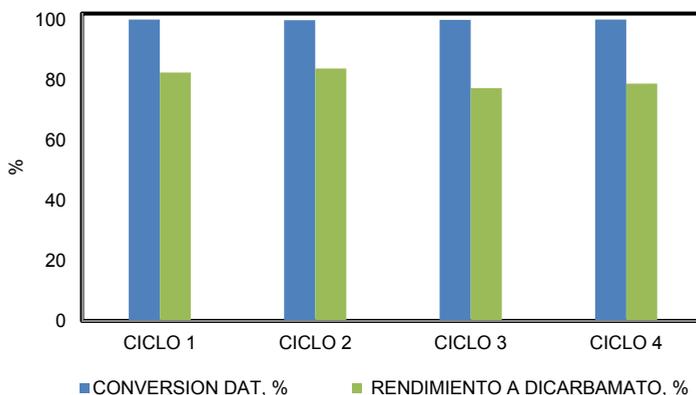


Figura 4.19 Reuso del catalizador de nanooctahedros de CeO_2 . Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= $40.3\text{ m}^2/\text{mmol DAT}$, T= $140\text{ }^\circ\text{C}$, P= 3 bar Ar.

4.4 CONCLUSIONES

Los cálculos basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) muestran que la selectividad de los catalizadores de CeO_2 puede controlarse a través de la modificación de las facetas cristalinas expuestas por el óxido. Según estos cálculos, todas las superficies estequiométricas del CeO_2 son capaces de disociar el DMC selectivamente en procesos con pequeñas energías de activación, pero únicamente las facetas (111) y (110) tienen una baja actividad para la descomposición no selectiva del DMC y, además, al adsorber débilmente los fragmentos $-\text{COOCH}_3$ y $\text{PhNH}-$, promueven el acoplamiento selectivo entre estas dos especies intermedias.

Por medio de una síntesis hidrotermal bajo condiciones controladas, se sintetizaron tres diferentes nanoestructuras de CeO_2 , nanooctahedros, nanorods y nanocubos, que exponen preferencialmente las facetas cristalinas (111), (110) y (100), respectivamente. Los ensayos catalíticos para la carbamoilación de 2,4-DAT con DMC confirman las predicciones del estudio teórico, en donde los nanooctahedros y los nanorods de CeO_2 muestran una alta actividad y selectividad hacia los productos de dicarbamoilación del 2,4-DAT evitando el uso de fosgeno. Además, estos catalizadores nanoestructurados presentan una buena estabilidad, lo que permite su reuso sin una pérdida de actividad o selectividad apreciable.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Weissennel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3 th. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1997**.
- [2] R. H. Richter, R. D. Priester, en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 th. ed., John Wiley & Sons, Inc., **1992**.
- [3] D. Evison, D. Hinsley, P. Rice, *BMJ*, **2002**, 324, 332-335.
- [4] R. Srivastava, M. D. Manju, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Catalysis Letters*, **2004**, 97, 41-47.
- [5] F. Paul, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, 203, 269-323.
- [6] a) W. B. Hardy, R. P. Bennett. *American Cyanamid Company*. US 3,461,149, **1969**; b) W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 8, 961-962.
- [7] R. Ugo, R. Psaro, M. Pizzotti, P. Nardi, C. Dossi, A. Andreetta, G. Capparella, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1991**, 417, 211-233.
- [8] G. Ottmann, E. Kober, D. Gavin. *Olin Corporation*. US 3,523,962, **1970**
- [9] W. Schnabel, E. Kober, T. Kraus. *Olin Mathieson Chemical Corporation*. US 3,714,216, **1973**
- [10] a) Y. Takebayashi, K. Sue, S. Yoda, T. Furuya, T. Ohta, K. Mae, 8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal, **2009**; b) I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, T. V. Chernysheva, T. A. Stromnova, A. E. Gekhman, G. A. Tsirkov, A. M. Makhlina, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 108, 77-85.
- [11] T. J. Mooibroek, Tesis Doctoral, Universidad de Leiden (Leiden), **2011**.
- [12] a) R. Rosenthal, J. Zajacek. *Atlantic Richfield Company*. US 3,962,302, **1976**; b) E. Shawl, H. Kesling. *Arco Chemical Technology*. US 4,871,871, **1989**; c) P. Uriz, M. Serra, P. Salagre, S. Castillon, C. Claver, E. Fernandez, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 1673-1676; d) E. Stroefel, W. Mackenroth, M. Sohn, C. Knösche, O. Schweers. *BASF Aktiengesellschaft*. WO 2008/031755 A1, **2008**
- [13] a) V. Macho, M. Králik, F. Halmo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 109, 119-125; b) V. Macho, Š. Morávek, J. Ilavský, *Chemical Papers*, **1991**, 45, 363-368.
- [14] V. L. K. Valli, H. Alper, *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115, 3778-3779.
- [15] a) S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, N. H. Khan, R. I. Kurashy, K. Venkatsubramanian, *Polyhedron*, **1996**, 15, 2093-2101; b) J. Skupińska, M. Karpińska, M. Ołowek, T. Kasprzycka-Guttman, *Central European Journal of Chemistry*, **2005**, 3, 28-39.
- [16] F. Ragaini, S. Cenini, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 161, 31-38.
- [17] S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti, F. Porta, G. L. Monica, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1984**, 1286-1287.
- [18] a) E. Drent, P. W. N. M. v. Leeuwen. *Shell Internationale Research*. EP 0086281A1-1, **1982**; b) F. Shi, Y. He, D. Li, Y. Ma, Q. Zhang, Y. Deng, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 244, 64-67; c) A.

- Krogul, J. Skupińska, G. Litwinienko, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2011**, 337, 9-16.
- [19] a) J. D. Gargulak, A. J. Berry, M. D. Noiro, W. L. Gladfelter, *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114, 8933-8945; b) M. Gasperini, F. Ragaini, C. Cazzaniga, S. Cenini, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2005**, 347, 105-120.
- [20] T. E. Waldman, W. D. McGhee, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 957-958.
- [21] T. Tsuda, H. Washita, K. Watanabe, M. Miwa, T. Saegusa, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1978**, 815-816.
- [22] a) H. S. Kim, Y. J. Kim, J. Y. Bae, S. J. Kim, M. S. Lah, C. S. Chin, *Organometallics*, **2003**, 22, 2498-2504; b) H. S. Kim, Y. J. Kim, H. Lee, S. D. Lee, C. S. Chin, *Journal of Catalysis*, **1999**, 184, 526-534.
- [23] a) S. Fukuoka, M. Chono, M. Kohno, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1984**, 399-400; b) T. W. Leung, B. D. Dombek, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1992**, 205-206; c) K. T. Li, Y. J. Peng, *Journal of Catalysis*, **1993**, 143, 631-634; d) T. Leung, B. Dombek, *Union Carbide Chemicals and Plastics*. US 5,194,660, **1993**; e) E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 111, 281-287; f) B. Chen, S. S. C. Chuang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 195, 37-45; g) A. Orejón, A. M. Masdeu-Bultó, P. Salagre, S. Castellón, C. Claver, A. Padilla, B. Almena, F. L. Serrano, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, 8032-8036.
- [24] H. Alper, F. W. Hartstock, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1985**, 1141-1142.
- [25] F. Shi, Y. Deng, T. SiMa, H. Yang, *Journal of Catalysis*, **2001**, 203, 525-528.
- [26] F. Shi, Y. Deng, *Journal of Catalysis*, **2002**, 211, 548-551.
- [27] a) U. Romano, R. Tesel, M. M. Mauri, P. Rebora, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **1980**, 19, 396-403; b) P. Tundo, M. Selva, *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 35, 706-716.
- [28] Y. Ono, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 367-375.
- [29] a) C. Song, *Catalysis Today*, **2006**, 115, 2-32; b) R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir, *Catalysis Today*, **2006**, 115, 73-79.
- [30] P. Tundo, M. Selva, en *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction*. (Ed.: P. Tundo), John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- [31] P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, *The Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 70, 2219-2224.
- [32] a) S. Wang, G. Zhang, X. Ma, J. Gong, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46, 6858-6864; b) Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Journal of Catalysis*, **2001**, 197, 91-97; c) Z.-H. Fu, Y. Ono, *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, 91, 399-405.

- [33] a) T. Onoda, K. Tano, Y. Hara. *Mitsubishi Chemical Industries Co.* JP 55004316, **1980**; b) A. Gurgiolo. *The Dow Chemical Company.* US 4,268,683, **1981**
- [34] a) T. Baba, A. Kobayashi, T. Yamauchi, H. Tanaka, S. Aso, M. Inomata, Y. Kawanami, *Catalysis Letters*, **2002**, *82*, 193-197; b) E. Reixach, N. r. Bonet, F. X. Rius-Ruiz, S. Wershofen, A. Vidal-Ferran, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, *49*, 6362-6366.
- [35] M. Curini, F. Epifano, F. Maltese, O. Rosati, *Tetrahedron Letters*, **2002**, *43*, 4895-4897.
- [36] M. Distaso, E. Quaranta, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, *66*, 72-80.
- [37] N. Lucas, A. P. Amrute, K. Palraj, G. V. Shanbhag, A. Vinu, S. B. Halligudi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, *295*, 29-33.
- [38] I. Vauthey, F. Valot, C. Gozzi, F. Fache, M. Lemaire, *Tetrahedron Letters*, **2000**, *41*, 6347-6350.
- [39] a) R. Juárez, P. Concepción, A. Corma, V. Fornés, H. García, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 1286-1290; b) R. Juárez, H. Pennemann, H. García, *Catalysis Today*, **2011**, *159*, 25-28.
- [40] G. A. Somorjai, *Chemical Reviews*, **1996**, *96*, 1223-1236.
- [41] B. M. Choudary, R. S. Mulukutla, K. J. Klabunde, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125*, 2020-2021.
- [42] I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M. A. Albiter, F. Zaera, *Nat Mater*, **2009**, *8*, 132-138.
- [43] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, *Journal of Catalysis*, **2005**, *229*, 206-212.
- [44] A. Corma, M.A. Martin, J.A. Pajares, J. Perez-Pariente, M. Avalos, M. Jose Yacaman, *Journal of Molecular Catalysis*, **1988**, *48*, 199-205.
- [45] Y. Jiang, J. B. Adams, M. van Schilfgaarde, *The Journal of Chemical Physics*, **2005**, 123.
- [46] Z. L. Wang, X. Feng, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 13563-13566.
- [47] a) S. Yang, L. Gao, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 9330-9331; b) K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A. B. Hungria, P. A. Midgley, T. W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, T. Adschiri, *Nano Letters*, **2007**, *7*, 421-425.
- [48] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, *14*, 2575-2591.
- [49] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 24380-24385.
- [50] Q. Wu, F. Zhang, P. Xiao, H. Tao, X. Wang, Z. Hu, Y. Lü, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*, 17076-17080.

CAPÍTULO 5

**FORMACIÓN DE ENLACES N-N: SÍNTESIS DE
AZOCOMPUESTOS AROMÁTICOS A PARTIR DE
NITROCOMPUESTOS EN UNA SOLA ETAPA
EMPLEANDO CATALIZADORES DE ORO SOBRE
ÓXIDO DE CERIO.**

5.1 INTRODUCCIÓN

Los azocompuestos aromáticos constituyen una importante familia de compuestos orgánicos, usados ampliamente en la industria química^[1] como colorantes^[2], aditivos alimentarios^[3], indicadores ácido-base^[4], y medicamentos^[5]. Los principales métodos para su obtención comprenden la reacción de azoacoplamiento, las reacciones de Mills y Wallach y el acoplamiento reductivo de nitrocompuestos aromáticos.

El proceso industrial más usado para la obtención de los azocompuestos está basado en la reacción de azoacoplamiento, consistente en la reacción entre una sal de diazonio y un areno activado^[6]. La sal de diazonio se prepara *in situ*, oxidando una amina aromática con nitrito de sodio y un ácido fuerte^[7] (Ver Figura 5.1).

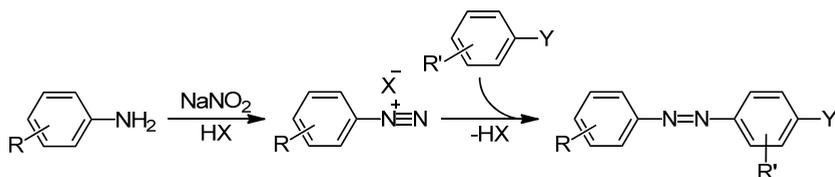


Figura 5.1 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de azoacoplamiento: el ion diazonio aromático reacciona con un areno activado, por ejemplo, una anilina o un fenol.

La reacción de Mills consiste en la reacción entre un nitrosocompuesto y una amina aromática en ácido acético glacial^[8]. El nitrosocompuesto puede obtenerse por la oxidación de una amina aromática con una variedad de agentes oxidantes, tales como tert-butil hipoclorito^[9], cloruro férrico^[10] o permanganato de potasio^[11] o por reducción directa de nitrocompuestos empleando óxidos de metales de transición como catalizadores^[12].

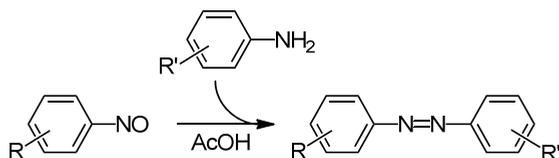


Figura 5.2 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de Mills: un nitrosocompuesto aromático reacciona con una amina aromática en ácido acético glacial.

La reacción de Wallach para la obtención de los azocompuestos consiste en la reordenación de un azoxicompuesto aromático en presencia de un ácido fuerte^[13]. A su vez, el azoxicompuesto se obtiene por la reducción de nitrocompuestos empleando aldehídos en solución alcohólica de hidróxido de potasio^[14], hidrógeno con catalizador de óxido de plomo^[15], amalgama de sodio^[16] o arsenito de sodio^[17]. También pueden obtenerse por la oxidación de anilinas con peróxido de hidrógeno sobre zeolita TS-1^[18].

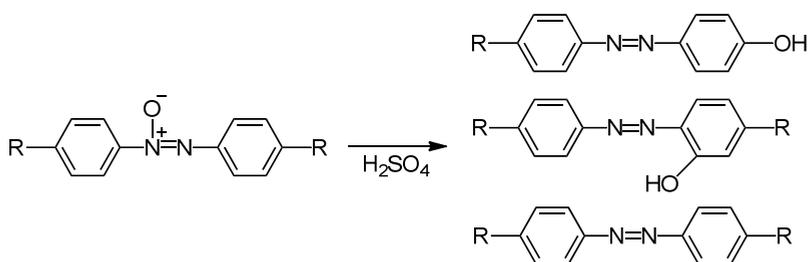


Figura 5.3 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de Wallach: un azoxicompuesto aromático sufre un rearrreglo en presencia de un ácido fuerte.

Todos los procesos anteriormente mencionados son efectivos para la obtención de azocompuestos aromáticos. Sin embargo, involucran varias etapas y generan una gran cantidad de residuos que deben ser adecuadamente tratados. Por ejemplo, para la reacción de azoacoplamiento, la de mayor relevancia industrial, se ha reportado la generación de entre 250 y 750 litros de aguas de desecho por cada kilogramo de azocompuesto producido. Dichas aguas de desecho contienen entre 25 y 100 ppm de intermediarios no reaccionados, entre 30 y 100 ppm de subproductos y entre 30 y 100 ppm de producto final^[19].

Por otra parte, el esquema propuesto por Haber^[20] para la reducción de nitrocompuestos aromáticos a aminas aromáticas (ver Figura 5.4) muestra que también es posible obtener azocompuestos a partir de anilinas aromáticas o de nitrocompuestos aromáticos. Se ha reportado el acoplamiento oxidativo de anilinas empleando diferentes reactivos como KMnO_4 ^[21], NaBO_3 en ácido acético^[22], acetato de plomo^[23], MnO_2 ^[24], Ni_2O_3 ^[25], NaOCl ^[26], AgO ^[27], BaMnO_4 ^[28], RuCl_3 junto con H_2O_2 y una agente de transferencia de fase^[29], HgO-I ^[30] y dicromato de cetiltrimetilamonio^[31] para obtener azocompuestos simétricos. Sin embargo, estos reactivos se usan en cantidades estequiométricas o en exceso. Varios de ellos presentan una toxicidad elevada y los subproductos generados

deben separarse del azocompuesto final generando cantidades importantes de residuos.

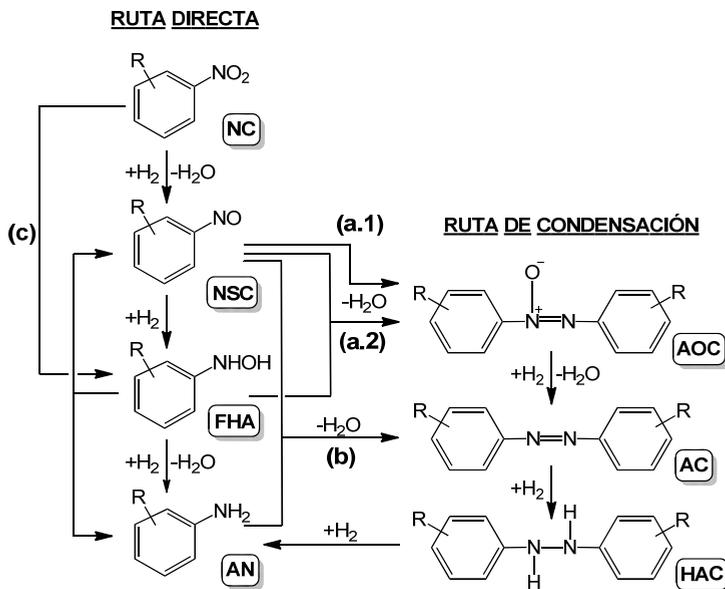


Figura 5.4 Esquema para la reacción de hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos a anilinas. NC: Nitrocompuesto, NSC: Nitrosocompuesto, FHA: Fenilhidroxilamina, AN: Anilina, AOC: Azoxicompuesto, AC: Azocompuesto, HAC: Hidraazocompuesto. Adaptado de Richner et al.^[32].

En cuanto a las rutas catalíticas propuestas para esta reacción se destaca el uso de un catalizador homogéneo que corresponde a un complejo metálico de cobre, generado *in situ*, que permite la obtención de azocompuestos simétricos y asimétricos con rendimientos de buenos a excelentes. Sin embargo, no es evidente la posibilidad de recuperación y reuso del catalizador^[33]. Un enfoque diferente ha sido el empleado previamente por nuestro grupo de investigación en el que, en un proceso en dos etapas empleando un catalizador heterogéneo de nanopartículas de oro sobre óxido de titanio, se obtuvieron azocompuestos simétricos y asimétricos a partir de nitrocompuestos (ver Figura 5.5). En la primera etapa el nitrocompuesto se reduce a la anilina correspondiente. Una vez se transforma todo el nitrocompuesto en la anilina correspondiente se elimina la atmósfera de hidrógeno y se reemplaza por una atmósfera de oxígeno puro, para efectuar el acoplamiento oxidativo de la anilina, formando el azocompuesto sobre el mismo catalizador de Au/TiO₂^[34].

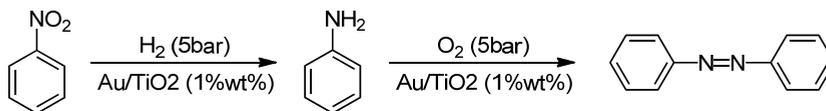


Figura 5.5 Síntesis de azocompuestos a partir de nitrocompuestos en un proceso “one-pot” en dos etapas^[34].

El segundo método sugerido por el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.4, el acoplamiento reductivo de los nitrocompuestos aromáticos, resulta muy interesante debido a la amplia disponibilidad de dichos compuestos^[35]. La reacción ha sido efectuada empleando gran variedad de sistemas reductores, por ejemplo PbO^[36], Bi(OH)₃^[36], Ti₂O_x^[37], LiAlH₄^[38], hidroxietóxido de sodio en etilenglicol^[39], Fe(CO)₅^[40], NaBH₄^[41], AlCl₃/Li^[42], Bi-KOH^[43], Bi^[44], HCO₂HNEt₃/Pb^[45], Al/NaOH^[46], FeCl₂/Li/DTBB^[47], InBr₃/Et₃SiH^[48]. Tales sistemas conducen principalmente a la obtención de azocompuestos asimétricos y tienen los mismos inconvenientes mencionados anteriormente respecto al uso de cantidades de catalizador superiores a la estequiométrica, toxicidad elevada y generación de importantes cantidades de residuos.

Zhao *et al.*^[35] reportan una ruta de síntesis alternativa, en la que partiendo de nitrocompuestos y anilinas aromáticas en presencia de KOH se obtienen azocompuestos simétricos y asimétricos con buenos rendimientos. La presencia de una base fuerte es la responsable de dirigir la reacción a través de la ruta de condensación descrita en la Figura 5.4^[49]. Sin embargo, este tipo de síntesis tampoco es satisfactoria desde el punto de vista medioambiental dado el importante exceso de base empleada (1:2.5 reactivos:KOH), la cual tiene que ser separada y neutralizada, con la consecuente formación de residuos.

La reducción catalítica de nitrocompuestos a azocompuestos ha sido descrita por Zhu *et al.* recientemente, empleando diferentes sistemas catalíticos heterogéneos. Los autores llevan a cabo una reacción fotocatalítica con un catalizador de Au/ZrO₂, en presencia de una base (KOH) y a temperatura ambiente, obteniendo azocompuestos simétricos con buenos rendimientos^[50]. Hu *et al.* han preparado nanofilamentos de Paladio^[51] y de Platino^[52] sin soportar que logran rendimientos aceptables para la reducción de nitrocompuestos a azocompuestos simétricos en presencia de Hidrógeno. En estos dos estudios es fundamental el papel de la base adicionada al medio de reacción (KOH), pues en ausencia de la misma solo se observa la formación de anilinas el cual es el producto de la reducción total del nitrocompuesto. Yadav y Mewada, empleando tamices moleculares octaédricos con Plata, alcanzan

selectividades cercanas al 70% de azobenceno a partir de nitrobenzeno. Sin embargo, la reacción se efectúa a altas presiones de hidrógeno (25 atm) y el catalizador muestra una baja estabilidad al reuso^[53]. Por último, Makosch *et al.* han presentado selectividades cercanas al 15% empleando catalizadores de oro soportado señalando la importancia del soporte en la selectividad final^[54].

En resumen, se puede concluir que existe un considerable interés en el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos que permitan la obtención de azocompuestos a partir de nitrocompuestos, que son compuestos baratos y de fácil adquisición, evitando la generación de subproductos y el empleo de compuestos tóxicos o de bases fuertes que requieran de etapas adicionales de separación y postratamiento.

5.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y DE LOS OBJETIVOS

Si se observa el esquema de reacción propuesto por Haber para la reducción de nitrocompuestos aromáticos (Figura 5.4), se puede concluir que es posible preparar azocompuestos a partir de nitrocompuestos en una sola etapa, a través de los respectivos azoxicompuestos. Para ello sería necesario disponer de un catalizador capaz de dirigir la reacción a través de los compuestos intermediarios nitroso e hidroxilamina (rutas a.1 y a.2) y que evite la hidrogenación total a anilina. Adicionalmente, el azocompuesto puede obtenerse directamente por la reacción entre el intermedio nitroso y la anilina (ruta b). Esta última ruta requiere de una reducción relativamente lenta del nitrosocompuesto a la anilina y una muy rápida reacción entre el nitrosocompuesto y la anilina.

El presente capítulo tiene dos objetivos. El primero de ellos es el de preparar un catalizador sólido capaz de producir azocompuestos a partir de nitrocompuestos aromáticos con rendimientos superiores al 98% en un proceso en una sola etapa. Este catalizador debe ser capaz de dirigir la reacción a través del acoplamiento del nitrosocompuesto (ruta de condensación a.1 en la Figura 5.4) para obtener el azoxicompuesto, el cual es hidrogenado al azocompuesto evitando la posterior hidrogenación del azocompuesto para producir anilina, en ausencia de aditivos alcalinos.

El segundo objetivo es el de estudiar las posibilidades de utilizar un catalizador sólido activo y selectivo en la reacción de Mills para obtener azocompuestos aromáticos simétricos y asimétricos a partir de nitrosocompuestos y anilinas sin necesidad de adicionar un ácido al medio de reacción.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores de oro soportado

Dada la excelente actividad y selectividad para la hidrogenación de nitroaromáticos al correspondiente nitrosoaromático y a la anilina^[50-52], comenzamos nuestro estudio preparando catalizadores nanoparticulados de oro, así como de otros metales hidrogenantes, sobre soportes con distintas características redox (ácido/base).

Para la preparación de los catalizadores de oro soportado se emplearon métodos de deposición-precipitación (Au/CeO₂ y Au/TiO₂) y de impregnación a volumen de poro para los catalizadores de Pt y Pd (Pt/CeO₂, Pt/TiO₂, Pd/CeO₂, Pd/TiO₂). Los métodos de preparación se describen en detalle en la Sección 7.2.1.

La Tabla 5.1 muestra los tamaños de partícula promedio observados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el contenido de oro por fluorescencia de rayos X y el contenido de platino y paladio por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES).

CATALIZADOR	TAMAÑO DE PARTÍCULA, nm	CONTENIDO DE ORO, % EN PESO
Au/CeO ₂	2.3 ± 0.5	1.63
Au/TiO ₂	3.8 ± 1.5	1.51
Pt/CeO ₂	-	1.58
Pd/CeO ₂	-	1.61
Pt/TiO ₂	-	1.67
Pd/TiO ₂	-	1.64

Tabla 5.1 Resultados de la caracterización de los catalizadores de Au, Pt y Pd soportados en CeO₂ y TiO₂.

5.3.2 Acoplamiento reductivo de nitrocompuestos

La Figura 5.6 muestra los resultados de la hidrogenación del nitrobenzono sobre los catalizadores de Au/TiO₂ y de Au/CeO₂. Una descripción detallada de las condiciones de la reacción se encuentra en la Sección 7.2.3.4.

Sobre el catalizador de Au/TiO_2 el nitrobenzono se convierte casi que exclusivamente en anilina, con pequeñas cantidades de azobenzono que se forman al final de la reacción. En cambio, sobre el catalizador de Au/CeO_2 , la reacción sigue la ruta de condensación para formar azoxibenzono y azobenzono. Esto implica que el catalizador de Au/CeO_2 debe catalizar la condensación entre dos moléculas de nitrosobenzono o entre una molécula de nitrosobenzono y una de fenilhidroxilamina (rutas a.1 y a.2 de la Figura 5.4). Aunque estos intermedios no fueron detectados en la fase líquida deben estar presentes en la superficie del catalizador y su reacción debe ser muy rápida.

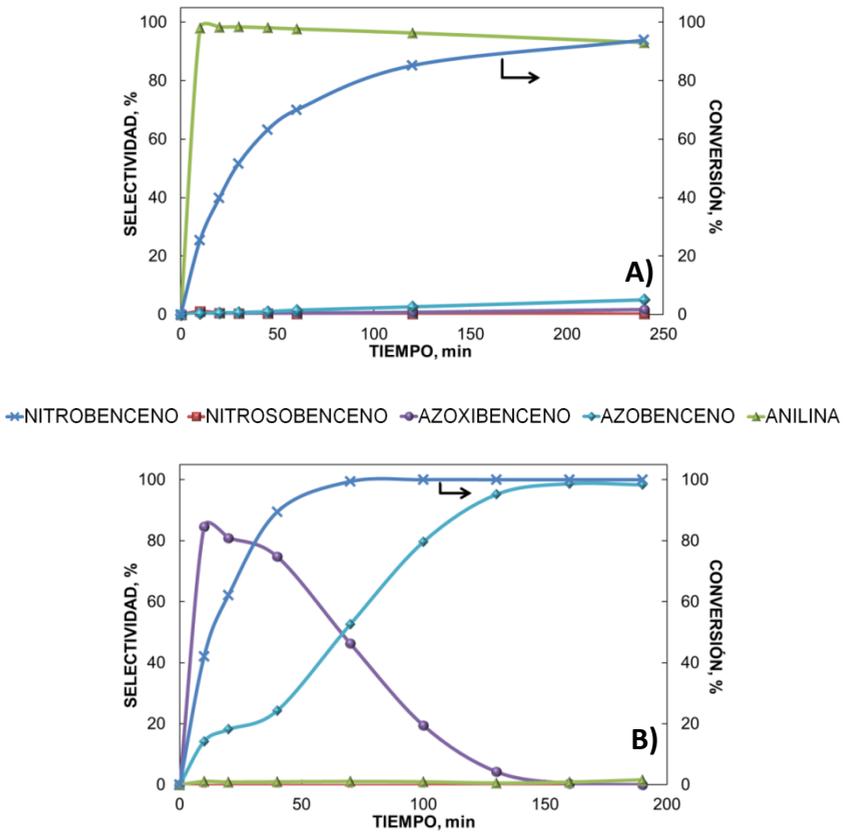


Figura 5.6 Resultados de la reacción de hidrogenación del nitrobenzono sobre A) Au/TiO_2 , 1.5%w de Au y B) Au/CeO_2 , 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: $[\text{Nitrobenzono}] = 0.25\text{M}$ en tolueno; $\text{Au} = 1\% \text{mol}$; $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$; $P_0 = 4\text{ bar H}_2$.

Sin embargo, lo más interesante es que el Au/TiO₂ es muy activo y selectivo en la obtención de la anilina mientras que con el Au/CeO₂ la formación de anilina solo se observa cuando todo el nitrobenzeno y todo el azobenceno han reaccionado por lo que, en una primera aproximación, se puede decir que la reacción sigue diferentes rutas dependiendo del soporte. Si lo anterior es verdad, el Au/TiO₂ debe catalizar preferencialmente la ruta mostrada en la Figura 5.7, mientras que el Au/CeO₂ debe catalizar la ruta alternativa esquematizada en la Figura 5.8.

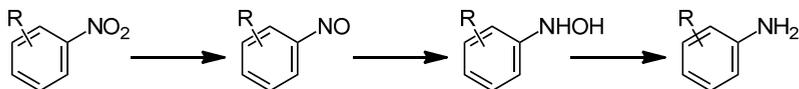


Figura 5.7 Esquema de reacción para la hidrogenación catalítica de nitrocompuestos sobre catalizadores de Au/TiO₂.

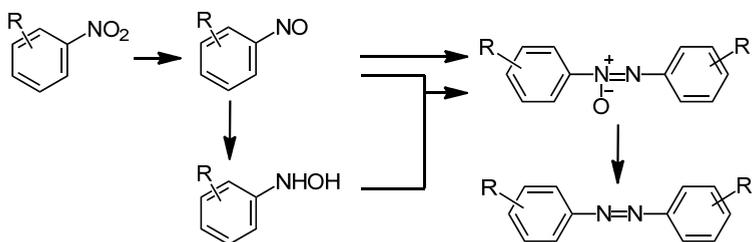


Figura 5.8 Esquema de reacción para la hidrogenación catalítica de nitrocompuestos sobre catalizadores de Au/CeO₂.

No obstante, existe una tercera posibilidad que explicaría la alta selectividad del Au/TiO₂ hacia la anilina. Así pues, podríamos suponer que la reacción sobre el Au/TiO₂ sigue la misma ruta de condensación que sobre el Au/CeO₂ pero con el Au/TiO₂ la hidrogenación del azobenceno y del azobenceno formados es tan rápida que solo se observa anilina como producto final (Ver Figura 5.4). Para evaluar esta alternativa, se hizo reaccionar azobenceno sobre el catalizador de Au/TiO₂ y se observó la formación simultánea de azobenceno y de anilina (Figura 5.9). Es evidente que el azobenceno se forma como producto primario y, además, se acumula en el medio de reacción, lo que demuestra que la muy rápida hidrogenación de los intermediarios azobenceno y azobenceno se puede descartar como la principal ruta para la formación de anilina sobre el

catalizador de Au/TiO₂. De acuerdo con esto, consideramos que con el Au/TiO₂ la reacción sigue la ruta mostrada en la Figura 5.7.

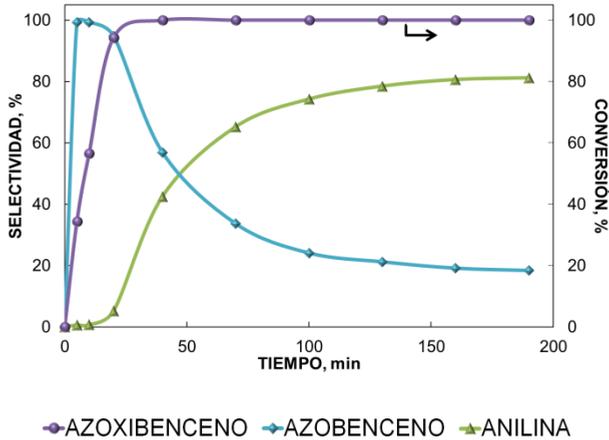


Figura 5.9 Resultados de la reacción de hidrogenación del azobenceno sobre Au/TiO₂, 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Azobenceno]= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P₀=4 bar H₂.

Por otra parte, en la Figura 5.9, se observa que cuando se alimenta azobenceno, la anilina es claramente un producto secundario que empieza a formarse solamente cuando prácticamente todo el azobenceno ha sido reducido a azobenceno. Este resultado se podría explicar por una adsorción preferente del azoxicompuesto con respecto al azocompuesto, sobre la superficie del catalizador. En otras palabras, el azobenceno no puede competir con el azobenceno en su adsorción sobre los centros activos del catalizador de Au/CeO₂. Para confirmar esta hipótesis, una mezcla equimolar de azobenceno y de azobenceno se hidrogenó sobre el catalizador de Au/CeO₂ y los resultados, mostrados en la Figura 5.11, evidencian que la hidrogenación del azobenceno ocurre, únicamente, cuando todo el azobenceno ha sido consumido.

En otro experimento diseñado para corroborar la adsorción preferencial del azobenceno en la superficie del catalizador, se hizo reaccionar el azobenceno en presencia del catalizador de Au/CeO₂ y cuando se estimó que se había alcanzado un 50% de la conversión del azobenceno, se adicionó un 40% molar de azobenceno al medio de reacción (referido a la cantidad inicialmente adicionada de azobenceno). Se observó que la formación de anilina se detuvo inmediatamente, mientras que la concentración del azobenceno empezó a

aumentar debido a la hidrogenación del azobenceno adicionado (ver Figura 5.12).

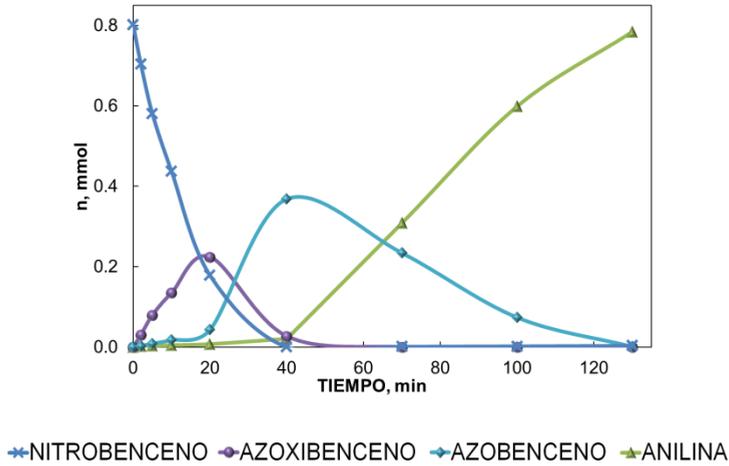


Figura 5.10 Resultados de la reacción de hidrogenación del nitrobenceno sobre Au/CeO₂, 1.5%w de Au, a presión constante de hidrógeno. Condiciones de reacción: [Nitrobenceno]= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P_{cte}=4 bar H₂.

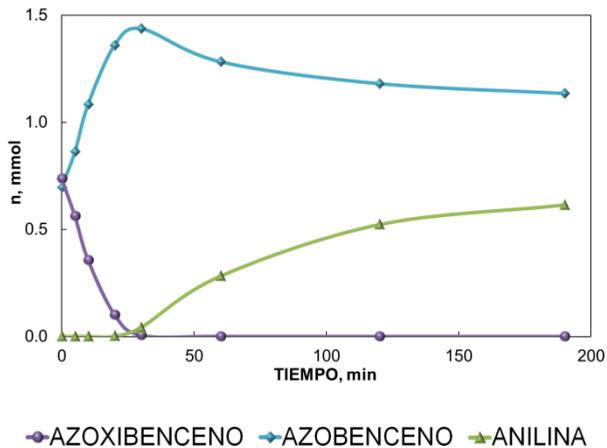


Figura 5.11 Hidrogenación simultánea de azobenceno y azobenceno sobre Au/CeO₂, 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Azobenceno]= [Azobenceno]= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P₀=4 bar H₂.

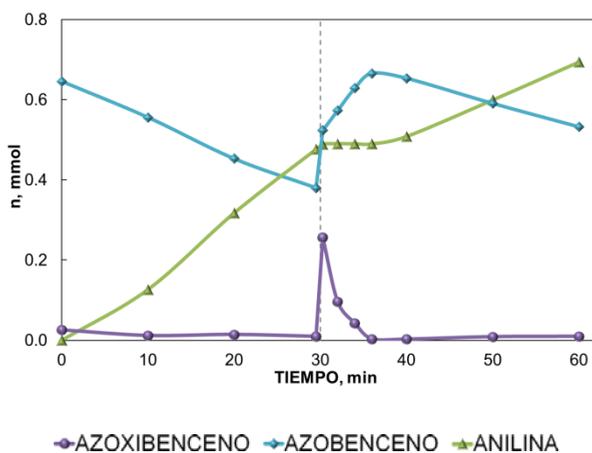


Figura 5.12 Resultados de la reacción del azobenceno sobre Au/CeO₂, 1.5%w de Au, con la adición de un 40% molar de azoxibenceno a t= 30min. Condiciones de reacción: [Azobenceno]₀= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P₀=4 bar H₂.

Basándose en los resultados hasta ahora presentados es posible concluir que, efectivamente, el Au/TiO₂ dirige la reacción de hidrogenación del nitrobenzoceno de manera preferencial a través de la ruta descrita en la Figura 5.7, mientras que el Au/CeO₂ cataliza la reacción de formación de azobenceno siguiendo la ruta mostrada en la Figura 5.8.

De acuerdo con las Figuras 5.11 y 5.12, la elevada selectividad hacia el azobenceno del catalizador de Au/CeO₂ puede explicarse por la adsorción preferencial sobre el catalizador del azoxibenceno respecto del azobenceno, evitando la hidrogenación del azobenceno a anilina hasta que todo el azoxibenceno sea consumido. Sin embargo, existe una cuarta posibilidad que podría explicar la alta selectividad al azocompuesto obtenida con el Au/CeO₂: una rápida reacción entre la anilina, una vez formada, y el nitrosobenceno para formar directamente el azocompuesto según la ruta b mostrada en la Figura 5.4. Para evaluar esta posibilidad se hizo reaccionar nitrosobenceno con anilina isotópicamente marcada (anilina-N¹⁵) sobre los catalizadores de Au/CeO₂ (ver Figura 5.13). Con esto se pretende determinar la velocidad relativa con la que la anilina y el nitrosobenceno reaccionan para formar azobenceno. Si esta reacción es rápida y se está formando algo de anilina a través de la ruta directa de hidrogenación, se debería observar la formación de azobenceno desde el inicio de la reacción.

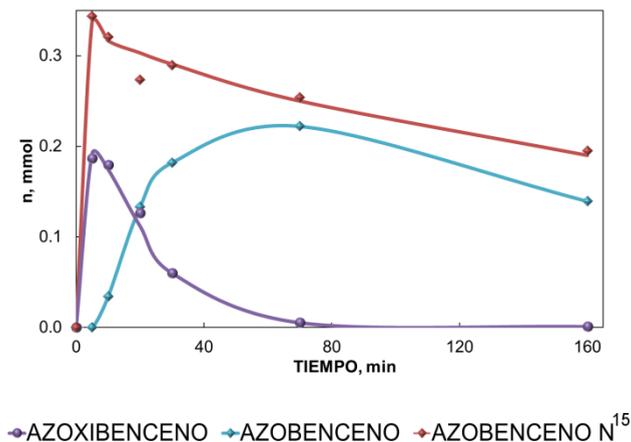


Figura 5.13 Resultados de la reacción entre el nitrosobenceno y la anilina isotópicamente marcada (N¹⁵) sobre Au/CeO₂, 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Nitrosobenceno]=[Anilina N¹⁵]= 0.25M en tolueno; Au= 1%mol; T=120 °C; P₀= 4 bar H₂.

Observando la distribución de productos, determinada por GC-MS, se puede concluir que la velocidad del acoplamiento entre el nitrosobenceno y la anilina (ruta b en la Figura 5.4) es rápida, dos veces mayor que la velocidad de autocondensación del nitrosobenceno para formar azoxibenceno (ruta a.1 en la Figura 5.4), pero el azobenceno sigue siendo un producto secundario, que aparece por la hidrogenación del azoxibenceno. De lo anterior, y teniendo en cuenta la distribución de productos en la hidrogenación del nitrobenzono sobre Au/CeO₂ (Figura 5.6-B) en donde se observa que el azoxibenceno es un producto primario, se puede concluir con seguridad que la hidrogenación directa de nitrobenzono a nitrosobenceno y anilina (ruta directa en la Figura 5.4) debe ser mucho más lenta que la ruta de condensación a.1.

5.3.2.1 Efecto del metal y del soporte

Ante los resultados anteriormente descritos surge la cuestión del porqué un mismo metal, el oro, siga diferentes rutas de hidrogenación según se soporte sobre TiO₂ o sobre CeO₂. En principio se puede descartar la existencia de algún efecto sobre la reacción asignable al tamaño de la partícula metálica, ya que sus tamaños son similares para los dos catalizadores (2.3nm y 3.8nm para Au/CeO₂ y Au/TiO₂, respectivamente). La otra posibilidad es que el soporte no actúe como un simple vehículo y que tenga un papel activo en la reacción. Si esto es así, se puede asumir que quizás el CeO₂ sea el responsable de la autocondensación del nitrobenzono y de la condensación entre el nitrosobenceno y la

fenilhidroxilamina, pues estas reacciones son determinantes para dirigir la reacción a través de la ruta de condensación para formar el azobenceno (rutas a.1 y a.2 en la Figura 5.4). Para verificar esta suposición, se hizo reaccionar nitrosobenceno y fenilhidroxilamina sobre CeO_2 y TiO_2 y se observó que la reacción fue muy rápida en ambos casos. De hecho, cuando se hizo el experimento sin ningún tipo de catalizador se observó que la reacción homogénea ocurre fácilmente y que no se requiere de catalizador para alcanzar una alta velocidad. Al parecer, no se puede asignar al CeO_2 una mayor actividad para dirigir la reacción a través de esta ruta.

En cuanto a la otra posible ruta mencionada, la autocondensación del nitrosobenceno, se estudió efectuando la hidrogenación del nitrosobenceno sobre los catalizadores de Au/TiO_2 y Au/CeO_2 . A las condiciones de reacción y en ausencia de catalizador, el nitrosobenceno reacciona consigo mismo para generar azobenceno y nitrobenzono sin necesidad de catalizador. Cuando se encuentran presentes los catalizadores, tanto el Au/TiO_2 como el Au/CeO_2 dirigen la reacción a través de la ruta de condensación para obtener azobenceno, azobenceno y anilina, aunque claramente el Au/TiO_2 muestra una mayor actividad hacia la producción de anilina (ver Figura 5.14).

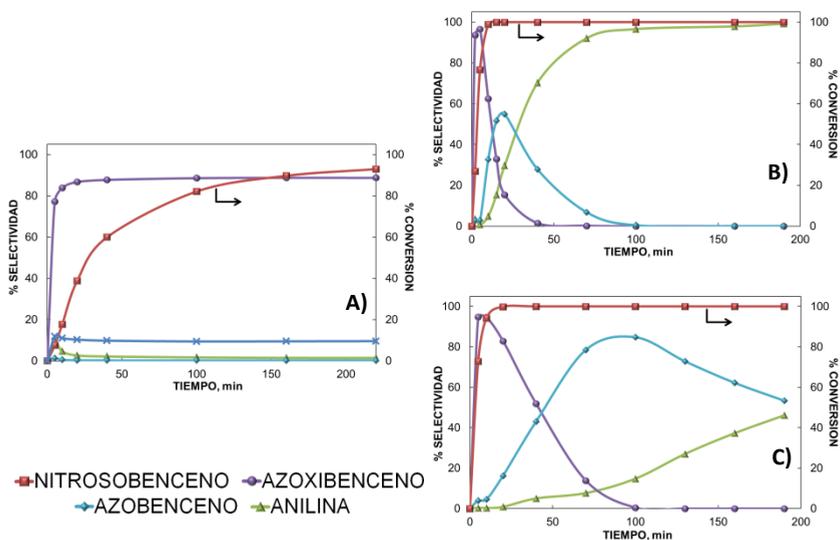


Figura 5.14 Resultados de la reacción de hidrogenación del nitrosobenceno A) sin catalizador; B) sobre Au/TiO_2 , 1.5%w de Au y C) sobre Au/CeO_2 , 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: $[\text{Nitrosobenceno}] = 0.25\text{ M}$ en tolueno; $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$; $P_0 = 4\text{ bar H}_2$; $\text{Au} = 1\%\text{ mol}$ en A) y en B).

Teniendo en cuenta los anteriores resultados y el esquema de reacción de la Figura 5.4, se podría suponer que existen dos parámetros, la concentración del nitrosobenceno en la superficie del catalizador y las velocidades relativas de condensación y de hidrogenación total, que pueden ser claves para determinar la selectividad mostrada por los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/CeO₂. Con el fin de verificar esta hipótesis se estudió la interacción entre los reactantes y los productos intermedios con la superficie del catalizador por espectroscopia IR "in situ", sobre ambos catalizadores.

5.3.2.2 Estudio por espectroscopia IR "in situ" de la reacción

Los detalles de los experimentos de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se reportan en la Sección 7.2.2.2. Los espectros de adsorción en el infrarrojo para los productos intermedios y finales de la reacción de hidrogenación del nitrobenceno, se obtuvieron depositándolos sobre un disco de germanio transparente a la radiación infrarroja y se pueden observar en la Figura 5.15.

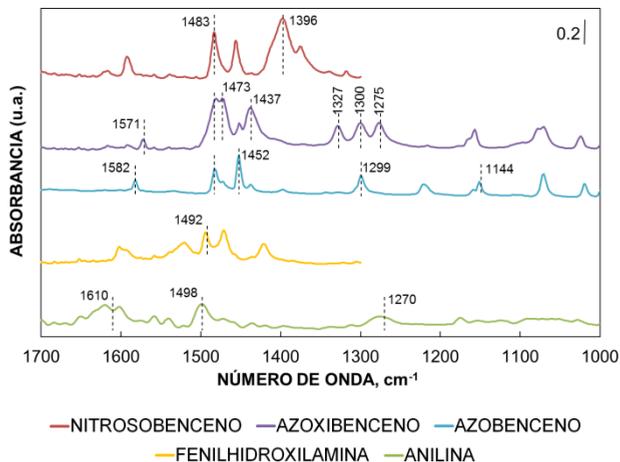


Figura 5.15 Espectros infrarrojos de los productos intermedios y finales de la reacción, depositados sobre un disco de germanio.

De los resultados obtenidos se observa que el nitrobenceno se adsorbe sobre los dos catalizadores de Au/TiO₂ y de Au/CeO₂ mostrando dos bandas intensas de absorción en el infrarrojo, a 1523 y 1351 cm⁻¹ y 1509 y 1343 cm⁻¹,

respectivamente. Dichas bandas están asociadas a las vibraciones de estiramiento (“stretching”) simétricas y asimétricas del grupo nitro. El desplazamiento a bajas frecuencias observado para el grupo nitro sobre el catalizador de Au/CeO₂ se puede explicar por la mayor basicidad del soporte (ver Figura 5.16).

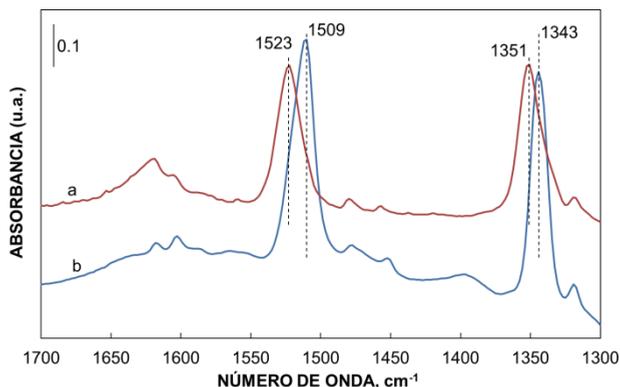


Figura 5.16 Bandas IR correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo -NO₂ del nitrobenzeno adsorbido sobre Au/TiO₂ (a) y sobre Au/CeO₂ (b).

El nitrosobenceno, por el contrario, se adsorbe de diferente forma sobre los distintos catalizadores (Figura 5.17). Sobre el catalizador de Au/TiO₂ el nitrosobenceno se encuentra coordinado a un sitio metálico superficial por medio de un enlace σ -N, caracterizado por la banda a 1485 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento N=O^[32, 55], mientras que sobre el CeO₂, además de la banda debida a la interacción del grupo N=O a través de un enlace σ -N (banda a 1485 cm⁻¹) se observan dos interacciones más: un enlace σ -O (bandas a 1520 – 1508 cm⁻¹) y una interacción del grupo N=O con los iones de oxígeno de la superficie (banda IR a 1540cm⁻¹)^[55]. La mayor basicidad de los iones oxígeno en las nanopartículas de óxido de cerio explica el primer modo de estabilización del nitrosobenceno sobre la superficie del catalizador. Los resultados obtenidos indican una mayor interacción y estabilización del intermedio de la reacción nitrosobenceno con la superficie del catalizador de Au/CeO₂. Si esto es así, se puede esperar obtener una concentración de nitrosobenceno en la superficie del catalizador diferente sobre el Au/TiO₂ y sobre el Au/CeO₂ durante la hidrogenación del nitrobenzeno. Este hecho puede ser el responsable de las diferentes rutas de reacción observadas (Figuras 5.7 y 5.8). Así pues, y con el fin

de verificar o rechazar esta hipótesis se realizaron dos estudios de espectroscopia IR *in situ* sobre los catalizadores de Au/TiO₂ y de Au/CeO₂: a) la hidrogenación a diferentes concentraciones superficiales del nitrosobenceno y b) el seguimiento del recubrimiento superficial con nitrosobenceno durante la hidrogenación del nitrosobenceno.

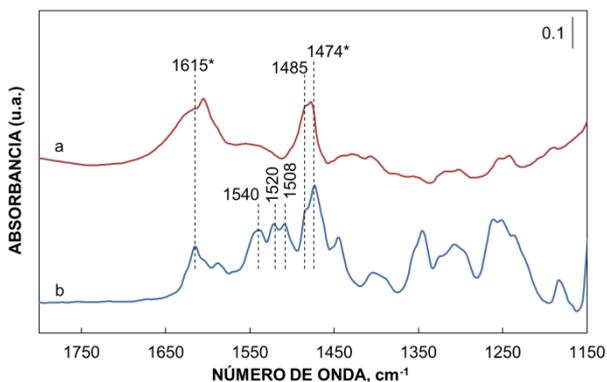


Figura 5.17 Espectro IR del nitrosobenceno adsorbido sobre Au/TiO₂ (a) y sobre Au/CeO₂ (b). *Las bandas a 1615 y 1474 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de estiramiento del anillo aromático (ν_{8a} y 19a).

5.3.2.2.1 Estudio por espectroscopia IR “*in situ*” de la reactividad del nitrosobenceno y del nitrosobenceno sobre el catalizador de Au/TiO₂

La reactividad del nitrosobenceno sobre los catalizadores de Au/TiO₂ ha mostrado ser dependiente de su concentración superficial, siguiendo diferentes rutas según si el cubrimiento es bajo, Figura 5.18, o alto, Figuras 5.19 y 5.20. A bajo cubrimiento superficial del nitrosobenceno (bandas IR a 1485 y 1477 cm⁻¹) se observa su rápida hidrogenación a fenilhidroxilamina (banda IR a 1489 cm⁻¹) seguida por la hidrogenación de la fenilhidroxilamina a anilina (bandas IR a 1558, 1495, 1280 y 1261 cm⁻¹). A 120 °C el único producto observado sobre la superficie del catalizador es la anilina. No se observan bandas que correspondan a productos de condensación del nitrosobenceno.

Cuando el cubrimiento de la superficie del catalizador con nitrosobenceno es alto, el escenario es completamente diferente. A 25 °C se observa la formación de azobenceno (bandas IR a 1483, 1477, 1442, 1319, 1310, 1176 y 1115 cm⁻¹) y de trazas de anilina (bandas IR a 1504 y 1600 cm⁻¹) (Figura 5.19). En este punto, al adicionar hidrógeno y aumentar la temperatura, la anilina y el azobenceno

desaparecen completamente para generar azobenceno (bandas ir a 1484 y 1453, 1299 y 1144 cm^{-1}).

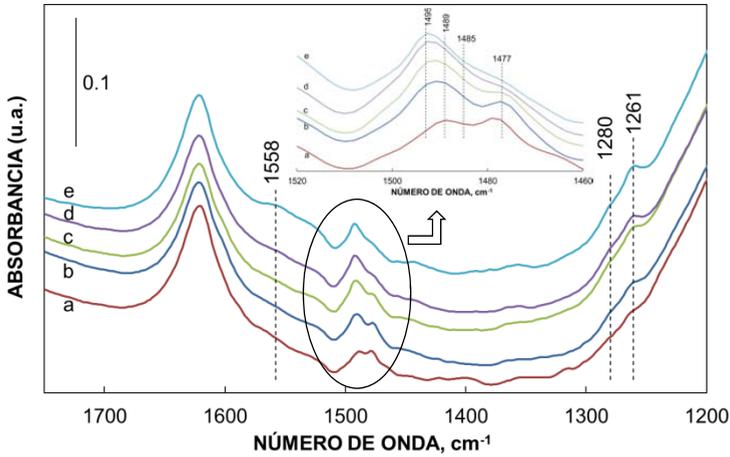


Figura 5.18 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrosobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C. Bajo cubrimiento superficial de nitrosobenceno (0.1 mbar). Hidrogenación a 8 mbar de hidrógeno. Inserto: espectro expandido en el rango 1460 – 1520 cm^{-1} .

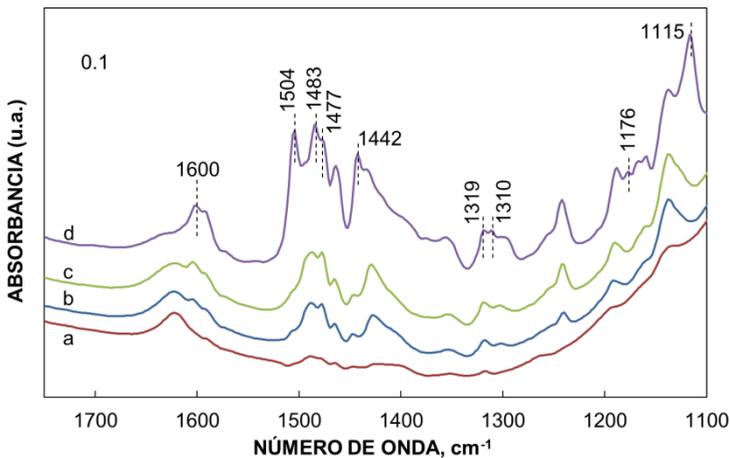


Figura 5.19 Espectro IR de la absorción del nitrosobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes cubrimientos superficiales: (a)= 0.07 mbar; (b)= 0.3 mbar; (c)= 0.5 mbar y (d)= 1 mbar. Espectro obtenido a 25 °C en ausencia de hidrógeno.

La anilina desaparece debido a su rápida reacción con el nitrosobenceno adsorbido en la superficie del catalizador, mientras que el azobenceno se hidrogena a azobenceno. Al incrementar aún más la temperatura, hasta 120 °C, se observa la hidrogenación del azobenceno a anilina (bandas IR a 1590, 1566, 1492, 1277, 1263 y 1155 cm^{-1}) (Figura 5.20).

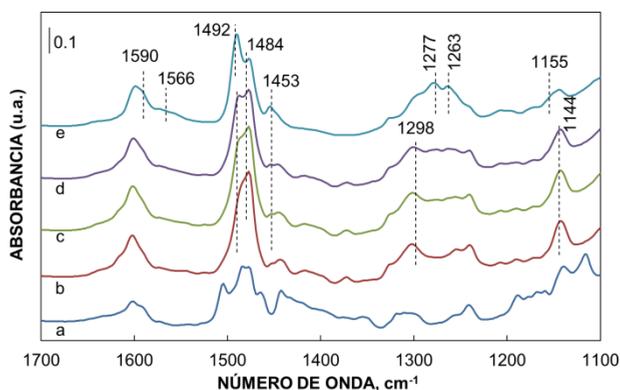


Figura 5.20 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrosobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C. Alto cubrimiento superficial de nitrosobenceno (1.0 mbar). Hidrogenación a 8 mbar de hidrógeno.

Los anteriores resultados indican que la concentración de nitrosobenceno en la superficie del catalizador de Au/TiO₂ es clave para determinar la ruta seguida durante la hidrogenación del nitrobenzono a través de las dos rutas posibles. De los resultados de la hidrogenación del nitrobenzono sobre el catalizador de Au/TiO₂ (Figura 5.6 A) se concluye que este catalizador dirige la reacción a través de la ruta directa ilustrada en la Figura 5.7. Según los datos obtenidos en los ensayos de IR *in situ* esto implicaría una baja concentración del compuesto intermedio nitrosobenceno en la superficie del catalizador durante la hidrogenación del nitrobenzono. Con el fin de comprobar esta aseveración se efectuó la hidrogenación del nitrobenzono siguiendo la reacción por espectroscopia IR *in situ*. La Figura 5.21 muestra el espectro de infrarrojos correspondiente a la hidrogenación de nitrobenzono en presencia del catalizador de Au/TiO₂ a diferentes temperaturas.

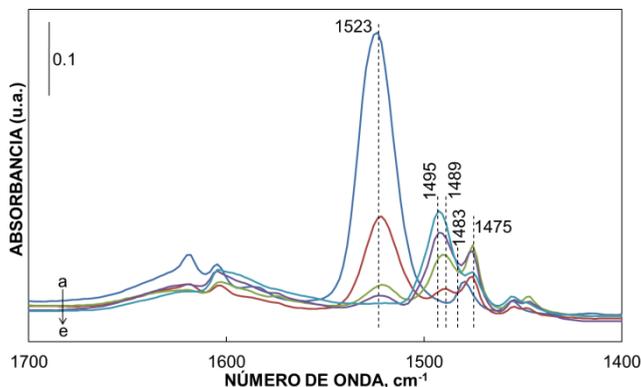


Figura 5.21 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrobenzono sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C. 0.5 mbar de nitrobenzono y 8 mbar de hidrógeno.

El nitrobenzono desaparece muy rápidamente, según se infiere de la disminución de la banda IR a 1523 cm⁻¹. Al mismo tiempo aparecen nuevas bandas a 1475 cm⁻¹, asociada a la vibración del anillo del nitrosobenzono y de la fenilhidroxilamina, y a 1483 y 1495 cm⁻¹ correspondientes a la fenilhidroxilamina y anilina, respectivamente.

En la Figura 5.22 se muestra la evolución de la intensidad de las bandas de IR asociadas a los productos de reacción, con respecto a la temperatura. De los resultados se puede deducir una muy baja concentración de nitrosobenzono en la superficie del catalizador. Por el contrario, la concentración superficial de fenilhidroxilamina, el otro producto intermedio, sería relativamente alta y estable. Lo anterior es consistente con lo reportado previamente por Corma *et al.*^[56], quienes señalaron la existencia de una ruta directa de reacción paralela desde nitrobenzono hasta fenilhidroxilamina evitando la formación de nitrosobenzono durante la hidrogenación del nitrobenzono sobre catalizadores de Au/TiO₂, lo que tiene como efecto minimizar la ruta de la condensación ilustrada en la Figura 5.8.

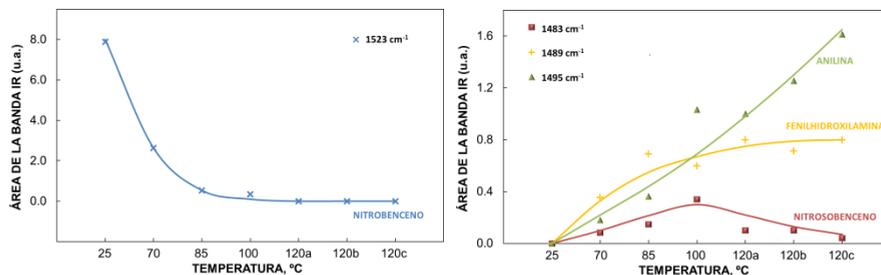


Figura 5.22 Evolución de la concentración superficial de las especies involucradas en la hidrogenación del nitrobenzono sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas. Las áreas medidas corresponden a las bandas IR a 1523 cm⁻¹ para nitrobenzono, 1483 cm⁻¹ para nitrosobenzono, 1489 cm⁻¹ para fenilhidroxilamina y 1495 cm⁻¹ para anilina. La escala para la temperatura de 120 °C corresponde a: (a) 5 min, (b) 30 min y (c) 150 min. 0.5 mbar de nitrobenzono y 8 mbar de hidrógeno.

5.3.2.2 Estudio por espectroscopia IR “*in situ*” de la reactividad del nitrobenzono y del nitrosobenzono sobre el catalizador de Au/CeO₂.

La espectroscopia IR reveló que el nitrosobenzono se estabiliza en la superficie del catalizador de Au/CeO₂ a través de su interacción con átomos de oxígeno ubicados en la superficie (ver Figura 5.17). Es de suponer que dicha estabilización tiene un efecto tanto sobre la hidrogenación del nitrosobenzono como sobre la hidrogenación del nitrobenzono. En este apartado de la tesis se reportan los resultados obtenidos por espectroscopia IR *in situ* durante la hidrogenación de nitrobenzono y de nitrosobenzono.

En primer lugar, se observó que durante la hidrogenación del nitrosobenzono sobre el catalizador de Au/CeO₂ se empezaba a formar azobenzono (bandas IR a 1546, 1372 y 1357 cm⁻¹) a partir de una temperatura de 100 °C, con independencia del recubrimiento superficial. La reacción de hidrogenación avanzó con el tiempo y el azobenzono se transformó en azobenzono (bandas IR a 1303 y 1563 cm⁻¹). Aunque no se detectaron bandas características correspondientes al producto intermedio fenilhidroxilamina ni al producto final anilina es importante señalar que, debido a la complejidad del espectro IR obtenido después de la adsorción del nitrosobenzono sobre el catalizador de

Au/CeO₂, no es posible descartar la presencia de pequeñas cantidades de estos productos (ver Figura 5.23).

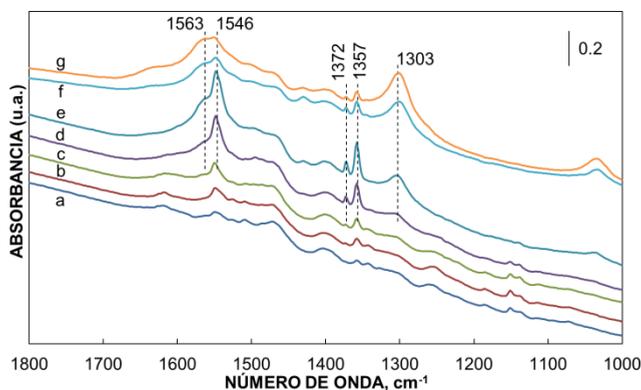


Figura 5.23 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrosobenceno sobre Au/CeO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C, 30 min; (f)= 120 °C, 150 min y (g)= después de enfriar la pastilla para readsorber los productos presentes en la fase gaseosa. Hidrogenación a 0.1 mbar de nitrosobenceno y 8 mbar de hidrógeno.

La Figura 5.23 muestra que la formación del azobenceno y del azoxibenceno aumenta al aumentar la temperatura a 120 °C. El azobenceno interactúa muy débilmente con la superficie del catalizador y termina siendo desorbido a la fase gas, como se puede observar por el aumento en la intensidad de las bandas a 1303 y 1563 cm⁻¹ en el espectro (g), obtenido después de enfriar la muestra. Este resultado concuerda muy bien con los datos macrocinéticos (ver Figuras 5.11 y 5.12), evidenciando que el azoxibenceno se adsorbe más fuertemente que el azobenceno sobre los centros activos del catalizador. Este hecho explica la alta selectividad hacia el azobenceno que muestra el catalizador de Au/CeO₂, ya que la hidrogenación del azobenceno a anilina no tiene lugar hasta que todo el azoxibenceno ha sido hidrogenado.

Como se ha señalado anteriormente, el espectro IR de la hidrogenación del nitrosobenceno sobre Au/CeO₂ es muy complejo para evaluar directamente la formación del intermedio fenilhidroxilamina. Sin embargo, el hecho de que no se detecte la fenilhidroxilamina sobre la superficie del catalizador podría explicarse si la reacción con el nitrosobenceno, presente en la superficie del catalizador, para producir azoxibenceno fuese muy rápida. Esta posibilidad se estudió co-adsorbiendo de estos dos compuestos, fenilhidroxilamina y

nitrosobenceno, sobre el catalizador de Au/CeO₂ (ver Figura 5.24). Como puede observarse, la formación de azoxibenceno (bandas IR a 1546, 1372 y 1357 cm⁻¹) se detecta incluso a temperatura ambiente y en ausencia de hidrógeno.

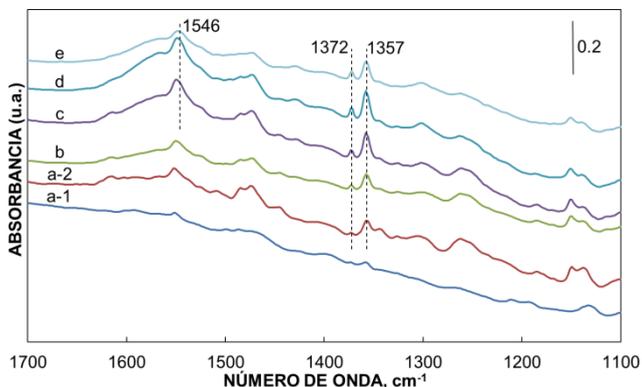


Figura 5.24 Espectro IR *in situ* de la fenilhidroxilamina (0.1 mbar) adsorbida sobre Au/CeO₂ (a-1), seguido por la coadsorción de nitrosobenceno (a-2) a 25 °C en ausencia de hidrógeno. Avance de la reacción a (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C y (e)= 120 °C. Espectros registrados en ausencia de hidrógeno.

Teniendo en cuenta la rápida reacción de la fenilhidroxilamina con el nitrosobenceno para producir azoxibenceno, el hecho de que el azoxibenceno empiece a formarse a 100 °C durante la hidrogenación del nitrosobenceno a fenilhidroxilamina, siendo esta la etapa determinante del proceso.

Con el fin de verificar la validez de esta afirmación, se estudió la hidrogenación del nitrosobenceno sobre el catalizador de Au/CeO₂ por espectroscopia IR *in situ*. El espectro obtenido durante la reacción muestra que el nitrosobenceno se consume lentamente (bandas IR a 1509 y 1343 cm⁻¹) con la consecuente formación de nitrosobenceno, caracterizado por la aparición de nuevas bandas a 1491 y 1398 cm⁻¹ (Figura 5.25).

El nitrosobenceno parece estabilizarse sobre la superficie del catalizador hasta que se alcanza una temperatura de 100 °C, a la cual empieza a observarse la formación del azoxibenceno (bandas IR a 1546, 1372 y 1357 cm⁻¹). Al incrementar la temperatura a 120 °C se observa la formación de azobenceno (bandas IR a 1303 y 1566 cm⁻¹) y la desaparición del nitrosobenceno adsorbido.

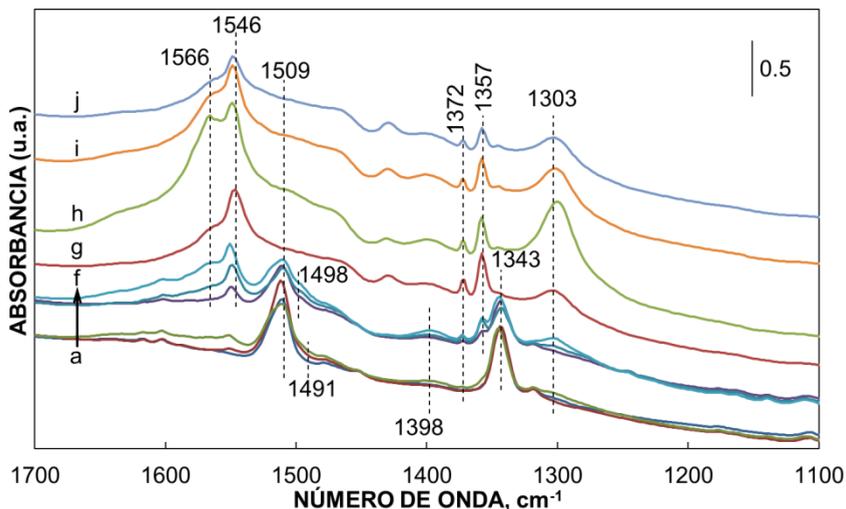


Figura 5.25 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrobenzono sobre catalizadores de Au/CeO₂: a: (a) 25 °C, (b) 70 °C, (c)= 85 °C, (d)= 100 °C 10 min, (e)= 100 °C 30 min, (f)= 120 °C 7 min, (g)= 120 °C 17 min, (h)= 120 °C 21 min, (i)= 120 °C 26 min y (j)= 120 °C 46 min. 0.5 mbar de nitrobenzono y 8 mbar de hidrógeno.

En la Figura 5.26 se observa la evolución de las diferentes especies involucradas en la reacción con respecto a la temperatura. Es interesante observar que la intensidad de las bandas IR correspondientes al azobenceno muestran un máximo a los 21 minutos de reacción a 120 °C y entonces empieza a decrecer (espectro h en la Figura 5.25). Este comportamiento se asocia con la desorción del azobenceno a la fase gas, lo que evita que el azobenceno continúe hidrogenándose hacia la anilina. De hecho, no se detectó la formación de anilina a 120 °C, ni en la fase gas ni adsorbida en la superficie del catalizador.

En resumen, el estudio por espectroscopia IR *in situ* sobre los catalizadores de Au/CeO₂ demuestra que una menor reactividad del nitrobenzono y del intermedio de hidrogenación nitrosobenceno conduce a una acumulación de nitrosobenceno en la superficie del catalizador. A ninguna de las temperaturas estudiadas fue posible la detección de anilina, apareciendo el azobenceno seguido del azobenceno. Por otra parte, se determinó que el nitrosobenceno adsorbido en la superficie y la fenilhidroxilamina reaccionan muy rápidamente para producir el azobenceno.

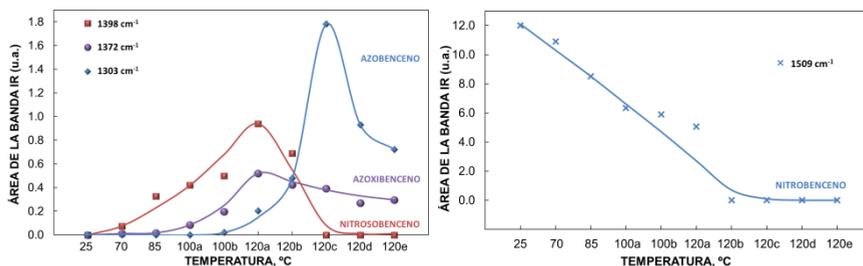


Figura 5.26 Evolución de la concentración superficial de las especies involucradas en la hidrogenación del nitrobenzono sobre Au/CeO₂ a diferentes temperaturas. Las áreas medidas corresponden a las bandas IR a 1509 cm⁻¹ para nitrobenzono, 1398 cm⁻¹ para nitrosobenzono, 1372 cm⁻¹ para azobenzono y 1303 cm⁻¹ para azobenzono. La escala para la temperatura de 100 °C corresponde a: (a) 10 min, (b) 30 min y para la temperatura de 120 °C corresponde a: (a) 7 min, (b) 17 min, (c) 21 min, (d) 26 min y (e) 46 min. 0.5 mbar de nitrobenzono y 8 mbar de hidrógeno.

Así pues, tomando en consideración los datos macrocinéticos (el perfil de distribución de productos de la Figura 5.6 y la información proporcionada por el intercambio isotópico de la Figura 5.13) y las conclusiones del estudio por espectroscopía IR *in situ*, se puede afirmar que la ruta de condensación que predominaría durante la hidrogenación del nitrobenzono sobre catalizadores de Au/CeO₂ sería:

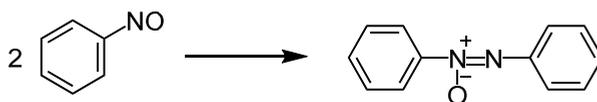


Figura 5.27 Ruta de condensación predominante durante la hidrogenación del nitrobenzono.

5.3.3 Estabilidad y reusabilidad de los catalizadores de Au/CeO₂

Con el fin de verificar una posible lixiviación del oro desde la superficie del catalizador y establecer su eventual actividad catalítica, se llevaron a cabo dos reacciones idénticas en paralelo. Después de 20 minutos de reacción se eliminó el catalizador de uno de los reactores por medio de una filtración en caliente, mientras que en el otro reactor la reacción se continuó. Los resultados de este ensayo se observan en la Figura 5.28 y muestran que la reacción no tiene lugar en ausencia del catalizador sólido, descartando cualquier posible actividad de eventuales especies de oro en solución.

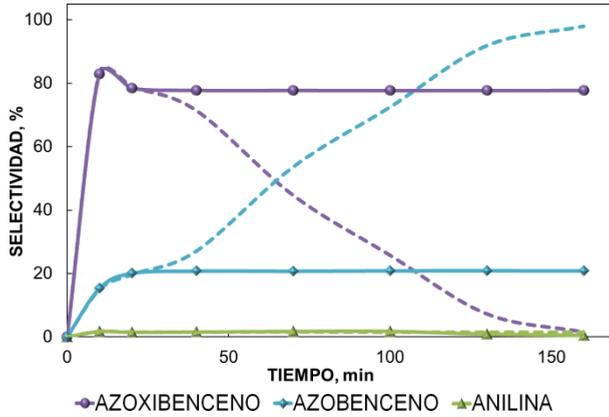


Figura 5.28 Perfil de la reacción de hidrogenación del nitrobenceno sobre un catalizador de Au/CeO₂ durante el ensayo de filtración en caliente.

[Nitrobenceno]= 0,25M en tolueno; Au= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂.

Las líneas punteadas indican el curso normal de la reacción.

La reusabilidad del catalizador se estudió llevando a cabo cuatro experimentos consecutivos con el mismo catalizador reciclado. Al finalizar cada reacción, el catalizador se separó por filtración lavándolo con acetona y secándolo a 120 °C antes de cada nueva reacción. No se observaron pérdidas ni de conversión ni de selectividad en ninguna de las cuatro reacciones.

5.3.4 Actividad catalítica y selectividad de otros metales nobles

Ante la actividad mostrada por el oro en la reacción de hidrogenación del nitrobenceno es pertinente preguntarse cuál es la actividad de otros metales nobles hidrogenantes en dicha reacción. Así pues, se estudió el comportamiento catalítico del platino y del paladio soportados sobre óxido de cerio y sobre óxido de titanio. En la Figura 5.29 se observa que el paladio y el platino soportados sobre CeO₂ siguen la misma ruta de reacción que el oro, la esquematizada en la Figura 5.8, aunque la hidrogenación del azoxibenceno y del azobenceno es mucho más rápida que con el oro, dando lugar a la formación de grandes cantidades de anilina, disminuyendo la selectividad al azobenceno.

En cuanto a los catalizadores de platino y de paladio soportados sobre óxido de titanio, la distribución de productos es exactamente la misma que en el caso del oro sobre óxido de titanio, es decir, la anilina es el producto mayoritario (Ver Figura 5.30).

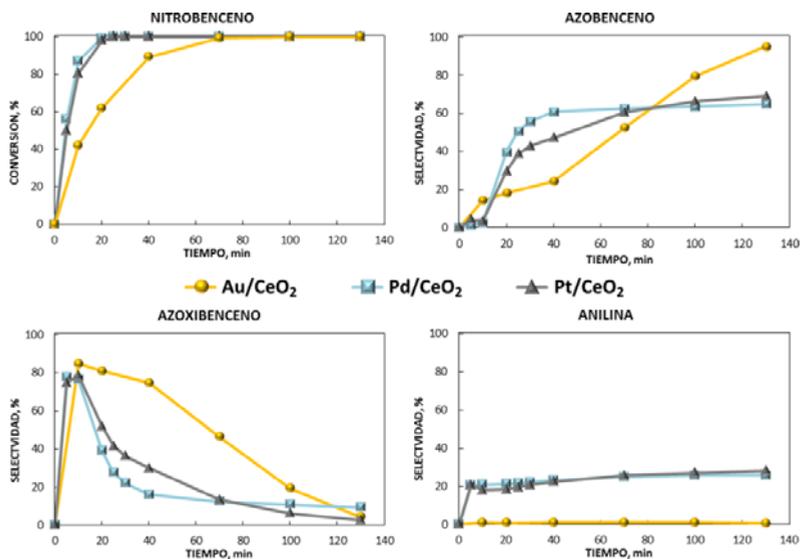


Figura 5.29 Avance de la reacción de hidrogenación del nitrobenzono sobre catalizadores de Au/CeO₂, Pd/CeO₂ y Pt/CeO₂. [Nitrobenzono]= 0,25M en tolueno; metal= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂.

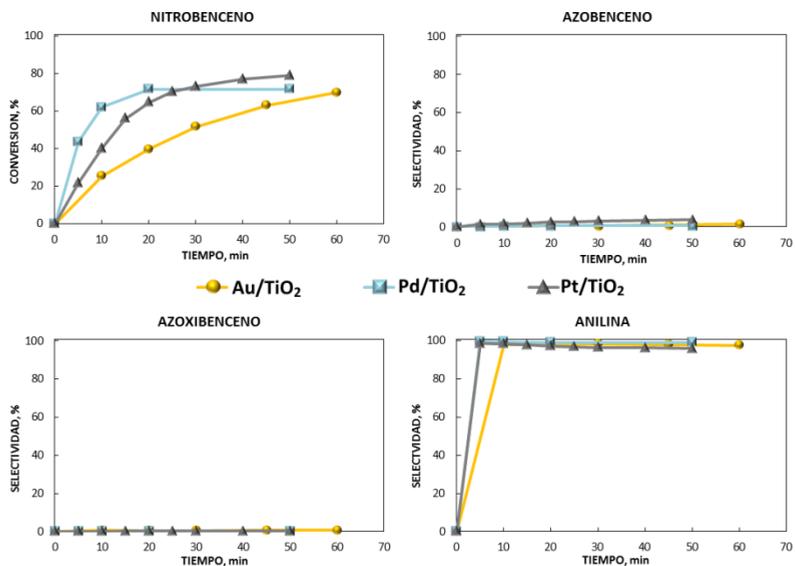


Figura 5.30 Avance de la reacción de hidrogenación del nitrobenzono sobre catalizadores de Au/TiO₂, Pd/TiO₂ y Pt/TiO₂. [Nitrobenzono]= 0,25M en tolueno; metal= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂.

Es evidente que la mayor actividad hidrogenante del metal, al pasar del oro a platino y paladio, conduce a una pérdida de selectividad al azobenceno con el correspondiente incremento en la formación de anilina, aunque las rutas de reacción dependientes del soporte continúan siendo las mismas que en el caso del oro.

5.3.5 Alcance de la reacción y síntesis de azocompuestos asimétricos

La reacción estudiada está fuertemente influenciada por la naturaleza del grupo sustituyente (ver Tabla 5.2). Los grupos electrodonadores tales como $-\text{CH}_3$ y $-\text{CHCH}_2$ muestran una buena selectividad a los azocompuestos mientras que otros grupos electrodonadores tales como $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$ producen la correspondiente anilina como producto principal. En cuanto a los grupos electroaceptores, el sustituyente $-\text{Cl}$ produce altos rendimientos al azocompuesto mientras que el grupo $-\text{COCH}_3$ favorece la formación del derivado de la anilina correspondiente.

R	t (min)	Conversión, %	Selectividad, %		
			2a-g	3a-g	4a-g
p-CH ₃ [♦]	130	100	93.0	0.5	6.5
m-CHCH ₂ [♦]	130	100	94.6	0.8	4.6
p-Cl [†]	60	100	95.4	0.5	4.1
p-OCH ₃ [*]	220	100	4.3	14.1	81.6
p-COCH ₃ [*]	220	100	4.2	28.3	67.5
p-NH ₂ [†]	250	68	0	0	100
p-OH [†]	250	60	0	0	100

Tabla 5.2 Resultados de la reacción de nitrocompuestos sustituidos sobre el catalizador de Au/CeO₂, 1.5%wt Au; [Nitrocompuesto]= 0.25M (♦ en tolueno, *en p-xileno, †en diglyme); Au= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂.

Por otra parte, y dada la importancia que tienen los azocompuestos asimétricos para la industria de los colorantes, se hicieron reaccionar mezclas de diferentes nitrocompuestos para estudiar la formación de los respectivos azocompuestos asimétricos. Los resultados de estos ensayos pueden observarse en la Tabla 5.3. Desafortunadamente, los catalizadores de Au/CeO₂ exhiben una selectividad muy baja a los productos de condensación cruzada.

5.3.6 Reacción de Mills catalizada por óxido de titanio

Los resultados obtenidos hasta este punto muestran la capacidad que tienen los óxidos de titanio y de cerio para dirigir la reacción de hidrogenación de los nitrosocompuestos a través de diferentes rutas de reacción que comprenden diferentes productos intermedios. La pregunta que surge entonces es si estos óxidos son capaces de catalizar otras reacciones que involucren a los diferentes compuestos observados en este esquema de reacción. Una de tales reacciones es la reacción de Mills.

La Figura 5.31 ilustra esquemáticamente la reacción de Mills, la cual consiste en la reacción entre un nitrosocompuesto con una anilina para formar al azocompuesto respectivo en presencia de ácido acético glacial en el medio de reacción.

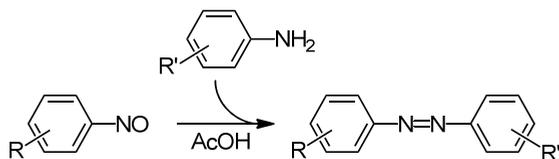


Figura 5.31 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de Mills: un nitrosocompuesto aromático reacciona con una amina aromática en ácido acético glacial. Con esta reacción es posible obtener azocompuestos asimétricos.

En la Figura 5.13 se muestran los resultados obtenidos al hacer reaccionar nitrosobenceno con anilina isotópicamente marcada. Los resultados muestran que la generación del azobenceno es casi dos veces más rápida que la reacción de autocondensación del nitrosobenceno para producir azoxibenceno. En este caso la reacción se llevó a cabo sobre un catalizador de Au/CeO₂ bajo atmósfera de hidrógeno, lo que ocasiona la consecuente hidrogenación del azobenceno N¹⁵. Es evidente que la selectividad al azobenceno, aunque mayor que para la reacción no catalizada (ver Figura 5.32), es muy baja.

The reaction scheme shows the cross-coupling of two nitro-substituted aromatic compounds, 1 a-b and 2 a-b, under H₂ over Au/CeO₂ to form various azo products (3 a-b, 4 a-b, 5 a-b, 6 a-b, 7 a-b, 8 a-b, 9 a-b, 10 a-b). The structures are defined as follows:

- 1 a-b: Nitro-substituted aromatic ring with substituent R.
- 2 a-b: Nitro-substituted aromatic ring with substituent R'.
- 3 a-b: Asymmetric azo compound with nitro groups on both rings.
- 4 a-b: Symmetric azo compound with nitro groups on both rings.
- 5 a-b: Asymmetric azo compound with nitro group on one ring and amino group on the other.
- 6 a-b: Symmetric azo compound with nitro group on one ring and amino group on the other.
- 7 a-b: Amino-substituted aromatic ring with substituent R.
- 8 a-b: Asymmetric azo compound with nitro group on one ring and amino group on the other.
- 9 a-b: Symmetric azo compound with nitro group on one ring and amino group on the other.
- 10 a-b: Amino-substituted aromatic ring with substituent R'.

R	R'	t (min)	Conversión, %		Selectividad*, %							
			R	R'	3a-b	4a-b	5a-b	6a-b	7a-b	8a-b	9a-b	10a-b
H [♦]	CH ₃	160	100	100	12.5	34.3	3.6	21.7	2.1	9.6	13.6	2.6
CH ₃ [†]	COCH ₃	20	14.2	70.4	15.8	6.1	0.2	1.4	9.6	38.8	4.7	23.4

*Selectividades correspondientes a la máxima selectividad alcanzada para el azocompuesto asimétrico.

Tabla 5.3 Resultados de la reacción de acoplamiento cruzado entre diferentes nitrocompuestos sustituidos sobre el catalizador de Au/CeO₂, 1.5%wt Au; [Nitrocompuestos]= 0.25M (♦ en tolueno, † en p-xileno); Au= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂.

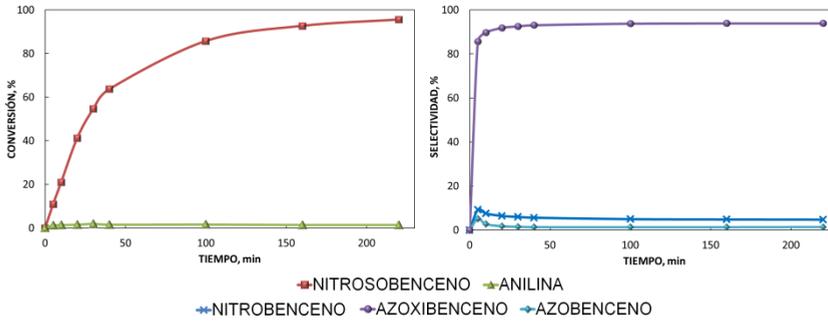


Figura 5.32 Avance de la reacción entre el nitrosobenceno y la anilina en ausencia de catalizador. [Nitrosobenceno]= [Anilina]= 0,25M en tolueno; T= 120 °C; P₀= 2 bar Ar.

Los resultados empleando únicamente CeO₂ como catalizador aunque un poco mejores no son satisfactorios, con apenas un 51% de selectividad al azocompuesto (Figura 5.33).

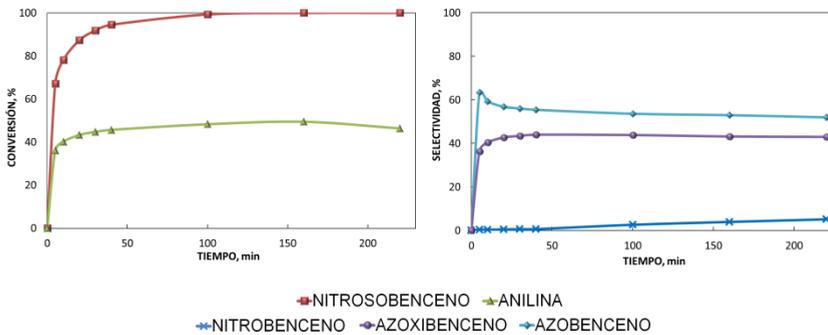
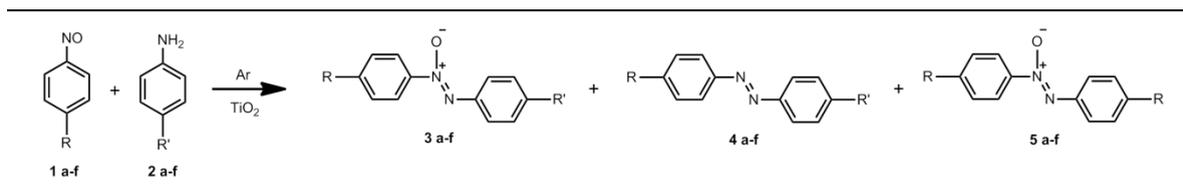


Figura 5.33 Avance de la reacción entre el nitrosobenceno y la anilina en presencia de CeO₂. 1.6 eqv. CeO₂/Nitrosobenceno. [Nitrosobenceno]= [Anilina]= 0,25M en tolueno; T= 120 °C; P₀= 2 bar Ar.

Sin embargo, hemos encontrado que cuando la reacción se efectúa sobre TiO₂ se alcanza un 93% de selectividad al azobenceno y apenas un 7% al azoxibenceno, ver Figura 5.34. Este es un muy buen resultado y constituye, hasta donde conocemos, el primer catalizador heterogéneo altamente selectivo para la reacción de Mills.

Adicionalmente, el TiO₂ también mostró selectividades de aceptables a buenas en la reacción de Mills para producir azocompuestos asimétricos (Tabla 5.4).



R	R'	t(min)	Conversión, %		Selectividad, %		
			R	R'	3 a-f	4 a-f	5 a-f
H	CH ₃	100	100	47.5	0	94.3	5.7
H	Cl	120	100	49.3	0	94.8	5.2
H	N(CH ₃) ₂	120	100	39	12.1	60.4	27.5
CH ₃	H	120	100	45.3	0	88	12
Cl	H	120	100	57.6	0	94.1	4.5

Tabla 5.4 Resultados de la reacción de acoplamiento cruzado entre diferentes nitrosocompuestos y anilinas sustituidos sobre catalizador de TiO₂. [Nitrosocompuesto]= 0.125M, [Anilina]= 0.25M en tolueno; TiO₂= 1.6 eqv./nitrosocompuesto; T= 120 °C; P₀= 2 bar Ar.

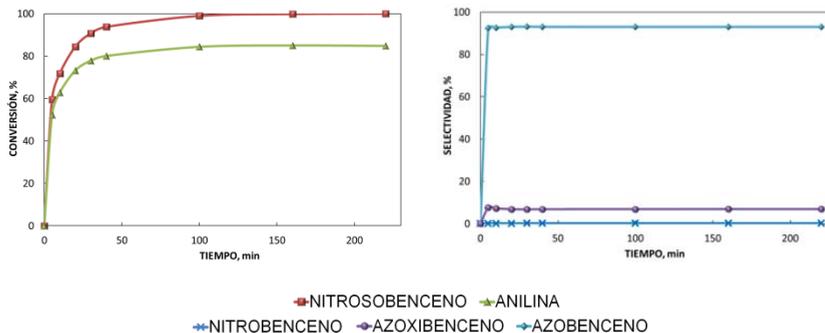


Figura 5.34 Avance de la reacción entre el nitrosobenceno y la anilina en presencia de TiO_2 . 1.6 eqv. TiO_2 /Nitrosobenceno. $[\text{Nitrosobenceno}] = [\text{Anilina}] = 0,25\text{M}$ en tolueno; $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$; $P_0 = 2\text{ bar Ar}$.

5.4 CONCLUSIONES

Un catalizador de oro soportado sobre óxido de cerio nanocrystalino permitió la síntesis de azocompuestos simétricos en un solo paso de reacción, partiendo de nitrocompuestos, con altas actividades y selectividades. Las etapas claves de la reacción son dos acoplamientos superficiales: el homoacoplamiento del nitrosobenceno y el acoplamiento del nitrosobenceno con la fenilhidroxilamina para formar azoxibenceno en ambos casos. Se encontró que la adsorción del azobenceno sobre la superficie del catalizador es mucho más débil que la adsorción del azoxibenceno. Por tal razón, la hidrogenación del azobenceno a anilina, una reacción no deseada, solo tiene lugar cuando el azoxibenceno ha sido completamente hidrogenado. Este catalizador mostró igualmente una alta estabilidad y reusabilidad.

Adicionalmente, las reacciones entre los diferentes compuestos intermedios en la reacción de hidrogenación del nitrosobenceno revelaron que el óxido de titanio muestra una alta actividad como catalizador en el acoplamiento entre nitrosocompuestos y anilinas, la cual representa una ruta catalítica heterogénea novedosa para obtener azocompuestos asimétricos con alta selectividad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Merino, *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*, 3835-3853.
- [2] A. T. Peters, H. S. Free, *Colour chemistry : the design and synthesis of organic dyes and pigments*, Elsevier applied science, **1991**.
- [3] R. J. Chudgar, en *Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology*, Vol. 3, 4 th. ed. (Ed.: M. Howe-Grant), John Wiley & Sons., **1992**.
- [4] R. G. Sandberg, G. H. Henderson, R. D. White, E. M. Eyring, *The Journal of Physical Chemistry*, **1972**, *76*, 4023-4025.
- [5] W. J. Sandborn, *Am J Gastroenterology*, **2002**, *97*, 2939-2941.
- [6] H. Zollinger, *Color chemistry : syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, 3rd ed., Wiley-VCH, **2003**.
- [7] M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui, *Dyes and Pigments*, **2003**, *57*, 77-86.
- [8] C. Mills, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **1895**, *67*, 925-933.
- [9] M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *The Journal of Organic Chemistry*, **1999**, *64*, 4976-4979.
- [10] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1997**, 2201-2206.
- [11] B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chemical Reviews*, **2004**, *104*, 3315-3340.
- [12] A. Maltha, S. C. van Wermeskerken, B. Brunet, V. Ponec, *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, *93*, 305-316.
- [13] E. Buncl, *Accounts of Chemical Research*, **1975**, *8*, 132-139.
- [14] E. S. Bacon, D. H. Richardson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1932**, 884-888.
- [15] C. O. Henke, O. W. Brown, *The Journal of Physical Chemistry*, **1921**, *26*, 324-348.
- [16] a) N. Moltchanoffsky, *J. Russ. Chem. Soc.*, **1882**, 224-226; b) *Journal of the Chemical Society, Abstracts*, **1882**, *42*, 933-985.
- [17] H. E. Bigelow, A. Palmer, *Org. Synth.*, **1931**, *11*, 16-18.
- [18] H. R. Sonawane, A. V. Pol, P. P. Moghe, S. S. Biswas, A. Sudalai, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 1215-1216.
- [19] D. Bomberger, R. Boughton, *Wastes from manufacture of dyes and pigments. Volume 2. Azo dyes and pigments (Excluding benzidine and its congeners)*. U. S. EPA, Washington, D.C., **1984**
- [20] F. Haber, *Z. Elektrochem*, **1898**, *4*, 506.
- [21] a) C. Glaser, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1867**, *142*, 364-369; b) R. Thorwirth, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, J. Asghar, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13236-13242.
- [22] S. M. Mehta, M. V. Vakilwala, *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, *74*, 563-564.
- [23] E. Baer, A. L. Tosoni, *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, *78*, 2857-2858.
- [24] M. Z. Barakat, F. A.-W. M, M. M. El-Sadr, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4685-4687.

- [25] K. Nakagawa, T. Tsuji, *Chem. Pharm. Bull.*, **1963**, *11*, 296-301.
- [26] J. Burdon, C. J. Morton, D. F. Thomas, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1965**, 2621-2627.
- [27] B. Ortiz, P. Villanueva, F. Walls, *The Journal of Organic Chemistry*, **1972**, *37*, 2748-2750.
- [28] H. Firouzabadi, Z. Mostafavipoor, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1983**, *56*, 914-917.
- [29] G. Barak, Y. Sasson, *The Journal of Organic Chemistry*, **1989**, *54*, 3484-3486.
- [30] K. Orito, T. Hatakeyama, M. Takeo, S. Uchiito, M. Tokuda, H. Suginome, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 8403-8410.
- [31] S. Patel, B. K. Mishra, *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*, 1371-1372.
- [32] G. Richner, J. A. van Bokhoven, Y.-M. Neuhold, M. Makosch, K. Hungerbuhler, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*, 12463-12471.
- [33] C. Zhang, N. Jiao, *Angewandte Chemie*, **2010**, *49*, 6174-6177.
- [34] A. Grirrane, A. Corma, H. García, *Science*, **2008**, *322*, 1661-1664.
- [35] R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 3805-3809.
- [36] C. O. Henke, O. W. Brown, *J. Phys. Chem.*, **1922**, *26*, 324-348.
- [37] C. O. Henke, O. W. Brown, *The Journal of Physical Chemistry*, **1922**, *26*, 631-638.
- [38] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, *70*, 3738-3740.
- [39] W. Tadros, M. S. Ishak, E. Bassili, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1959**, 627-630.
- [40] J. E. Kmiecik, *The Journal of Organic Chemistry*, **1965**, *30*, 2014-2020.
- [41] R. O. Hutchins, D. W. Lamson, L. Rua, C. Milewski, B. Maryanoff, *The Journal of Organic Chemistry*, **1971**, *36*, 803-806.
- [42] S. H. Pyo, B. H. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1995**, *16*, 181-183.
- [43] D. D. Laskar, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **2000**, 67-69.
- [44] S. Wada, M. Urano, H. Suzuki, *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, *67*, 8254-8257.
- [45] G. R. Srinivasa, K. Abiraj, D. C. Gowda, *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, 5835-5837.
- [46] M. A. Pasha, V. P. Jayashankara, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2005**, *12*, 433-435.
- [47] Y. Moglie, C. Vitale, G. Radivoy, *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 1828-1831.
- [48] N. Sakai, K. Fujii, S. Nabeshima, R. Ikeda, T. Konakahara, *Chemical Communications*, **2010**, *46*, 3173-3175.
- [49] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem*, **2009**, *1*, 210-221.
- [50] H. Zhu, X. Ke, X. Yang, S. Sarina, H. Liu, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 9657-9661.

- [51] L. Hu, X. Cao, L. Shi, F. Qi, Z. Guo, J. Lu, H. Gu, *Organic Letters*, **2011**, *13*, 5640-5643.
- [52] L. Hu, X. Cao, L. Chen, J. Zheng, J. Lu, X. Sun, H. Gu, *Chemical Communications*, **2012**, *48*, 3445-3447.
- [53] G. D. Yadav, R. K. Mewada, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, *221*, 500-511.
- [54] M. Makosch, J. Sá, C. Kartusch, G. Richner, J. A. van Bokhoven, K. Hungerbühler, *ChemCatChem*, **2012**, *4*, 59-63.
- [55] S. Meijers, V. Ponc, *Journal of Catalysis*, **1996**, *160*, 1-9.
- [56] A. Corma, P. Concepción, P. Serna, *Angewandte Chemie*, **2007**, *119*, 7404-7407.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES FINALES

6.1 FORMACIÓN DE ENLACES C-C

- El análisis de las etapas elementales involucradas en el acoplamiento de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno mediante cálculos teóricos utilizando el funcional de densidad (DFT), muestran que el iodobenceno se disocia sobre los átomos de oro metálico Au^0 y que la deprotonación del fenilacetileno sobre los centros de oro neutro Au^0 también es energéticamente posible solo si se incluye una base (CO_3^{2-}) en el modelo.
- En el primero de ellos se logró determinar los centros activos que intervienen en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno catalizada con oro sobre óxido de cerio. Esta reacción constituye una importante ruta sintética en la preparación de alquinos difuncionalizados, por lo que la determinación de los centros activos que intervienen en la reacción heterogénea reviste un gran interés.
- El acoplamiento bimolecular sobre los centros de oro metálico es la etapa controlante de la velocidad, con una energía de activación comparable a la que se requiere para el homoacoplamiento del iodobenceno.
- En catalizadores que contienen centros metálicos Au^0 y centros catiónicos $\text{Au}^{+\delta}$, el iodobenceno se disocia preferiblemente sobre los centros Au^0 y el fenilacetileno se disocia en los dos tipos de centros. Sin embargo, el acoplamiento entre el iodobenceno disociado sobre los centros Au^0 y el fenilacetileno disociado sobre los centros $\text{Au}^{+\delta}$, requiere una energía de activación mucho menor que si los dos fragmentos fuesen activados sobre el mismo tipo de centro Au^0 . Adicionalmente, dicha energía de activación también es inferior que la energía necesaria para el homoacoplamiento del iodobenceno. La selectividad hacia el producto de acoplamiento de Sonogashira se ve favorecida por la presencia en la superficie del catalizador de centros de oro neutros y de centros de oro catiónico. En otras palabras, la selectividad del catalizador estará determinada por la relación de centros $\text{Au}^0/\text{Au}^{+\delta}$.
- El yodo procedente de la disociación del iodobenceno permanece fuertemente adsorbido en la superficie de los centros de oro Au^0 , desactivándolos.

- Un estudio cinético riguroso de la reacción sobre catalizadores de Au/CeO₂, confirma que la etapa determinante de la velocidad de reacción es el acoplamiento bimolecular en la superficie del catalizador y que, en la ruta preferente para la reacción de Sonogashira, el iodobenceno y el fenilacetileno se activan en centros de oro diferentes, que pueden asumirse como los centros Au⁰ para el iodobenceno y centros Au^{+δ} para el fenilacetileno.
- El estudio de catalizadores con diferentes relaciones de centros Au⁰/Au^{+δ} ha demostrado inequívocamente que la presencia de centros de oro catiónico es fundamental para la reacción de acoplamiento de Sonogashira.
- Se ha desarrollado un modelo unificado para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de oro que permite explicar los diversos resultados de selectividad reportados previamente en la literatura para los catalizadores de oro, incluyendo el 20% de selectividad hacia difenilacetileno obtenida sobre cristales de Au(111); una selectividad menor del 40% hacia difenilacetileno sobre catalizadores de Au/SiO₂, y la considerablemente mayor selectividad encontrada con los catalizadores de Au/CeO₂ y Au/La₂O₃, en los cuales el oro catiónico puede ser estabilizado.
- Se ha conseguido determinar los centros activos que intervienen en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno catalizada con oro sobre óxido de cerio y, a partir de esta información, diseñar un catalizador óptimo.

6.2 FORMACIÓN DE ENLACES C-N

- Se ha demostrado que la actividad y la selectividad del catalizador de óxido de cerio en la reacción de carbamoilación entre el diaminotolueno y el dimetilcarbonato dependen de la cara cristalina expuesta por el óxido. Esta reacción permite la obtención de dicarbamatos, que a su vez pueden descomponerse a diisocianatos, compuestos que son ampliamente empleados para la obtención de poliuretanos. Esta es una ruta sintética que despierta un gran interés pues evitaría el uso del fosgeno, un reactivo muy tóxico que se emplea hoy en día para la preparación de los isocianatos.
- Con ayuda de cálculos basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) se ha logrado demostrar que la selectividad de los catalizadores de CeO_2 puede controlarse a través de la modificación de las caras cristalinas expuestas por el óxido.
- Los cálculos teóricos indican que todas las superficies estequiométricas del CeO_2 son capaces de disociar el DMC selectivamente con pequeñas energías de activación, pero únicamente las caras (111) y (110) tienen una baja actividad para la descomposición no selectiva del DMC y, al adsorber débilmente los fragmentos $-\text{COOCH}_3$ y $\text{PhNH}-$, promueven el acoplamiento selectivo entre estas dos especies intermedias.
- Se han sintetizado a través de una síntesis hidrotermal tres diferentes nanoestructuras de CeO_2 , nanooctahedros, nanorods y nanocubos, que exponen preferencialmente las caras cristalinas (111), (110) y (100), respectivamente. Los ensayos catalíticos para la carbamoilación de 2,4-DAT con DMC han confirmado las predicciones del estudio teórico. Los nanooctahedros y los nanorods de CeO_2 muestran una alta actividad y selectividad hacia los productos de dicarbamoilación del 2,4-DAT evitando el uso de fosgeno. Además, estos catalizadores nanoestructurados presentan una buena estabilidad, lo que permite su reuso sin una pérdida de actividad o selectividad apreciable.

6.3 FORMACIÓN DE ENLACES N-N

- Se han obtenido azocompuestos en una sola etapa de reacción empleando un catalizador de oro sobre óxido de cerio. Esta ruta catalítica constituye una alternativa sostenible a la síntesis clásica de azocompuestos, que conlleva varias etapas y genera una gran cantidad de residuos.
- Se ha determinado que las etapas claves de la reacción son dos acoplamientos superficiales: el homoacoplamiento del nitrosocompuesto y el acoplamiento del nitrosobenceno con la fenilhidroxilamina para formar azoxibenceno en ambos casos.
- Se ha visto que la adsorción del azobenceno sobre la superficie del catalizador es mucho más débil que la adsorción del azoxibenceno. Por tal razón, la hidrogenación del azobenceno a anilina, una reacción no deseada, solo tiene lugar cuando el azoxibenceno ha sido completamente hidrogenado. El catalizador de Au/CeO₂ mostró igualmente una alta estabilidad y reusabilidad.
- Las reacciones entre los diferentes compuestos intermedios de la reacción de hidrogenación del nitrosobenceno revelaron que el óxido de titanio muestra una alta actividad como catalizador en el acoplamiento entre nitrosocompuestos y anilinas (Reacción de Mills). Esta representa una nueva ruta catalítica heterogénea para obtener azocompuestos asimétricos con alta selectividad.

CAPÍTULO 7

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

7.1 REACTIVOS EMPLEADOS

Todos los reactivos empleados procedían de casas comerciales y se usaron sin pasos previos de purificación. Los nitrosocompuestos empleados en la reacción de Mills en el Capítulo 5 se sintetizaron de acuerdo con lo reportado por Lutz y Lytton^[1] y se purificaron por destilación por arrastre con vapor y/o sublimación.

El óxido de cerio nanocrystalino empleado como catalizador (formación de azocompuestos) y como soporte (reacción de Sonogashira y formación de azocompuestos), procedía de la casa Solvay y posee las siguientes propiedades:

Parámetros	CeO ₂ HSA-10 (Solvay)
Estado Físico, condiciones normales	Sólido
Forma	Polvo fluido
Tamaño de partícula promedio	10 nm
Color	Amarillo pálido
Peso molecular	172.11 g/mol
Área Superficial	115 m ² /g

Tabla 7.1 Propiedades físicas del óxido de cerio nanocrystalino.

El óxido de titanio que se ha utilizado como catalizador (reacción de Mills) y como soporte de catalizadores (formación de azocompuestos), fue suministrado por Evonik bajo la marca Aeroxide© y se reportan las siguientes propiedades:

Parámetros	TiO ₂ P-25 (Evonik)
Estado Físico, condiciones normales	Sólido
Forma	Polvo fluido
Tamaño de partícula promedio	21 nm
Color	Blanco
Peso molecular	79.87 g/mol
Área Superficial	50 m ² /g

Tabla 7.2 Propiedades físicas del óxido de titanio P-25.

7.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

7.2.1 Síntesis de catalizadores

7.2.1.1 Síntesis de catalizadores de oro soportado

Se emplearon tres métodos diferentes de síntesis para la obtención de catalizadores con diferentes relaciones $\text{Au}^0/\text{Au}^{\delta+}$:

Catalizador de Au/CeO₂ Tipo A: Este catalizador se sintetizó según un método de deposición-precipitación a temperatura ambiente descrito previamente^[2]. Una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada de concentración adecuada para obtener el contenido de oro deseado en el catalizador, se llevó a $\text{pH} \approx 10$ adicionando lentamente y bajo vigorosa agitación una solución de NaOH de concentración 0.2M. Una vez que el pH se mantuvo estable, y siempre bajo agitación, esta solución se adicionó sobre una suspensión del óxido de cerio nanocrystalino (Rhodia HSA-10) en agua desionizada. El pH se reajustó de nuevo a 10 con solución de NaOH 0.2M y se mantuvo la agitación de la suspensión durante 18 horas a temperatura ambiente. Posteriormente el catalizador fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada hasta que no se detectaron cloruros en las aguas de lavado usando el método del AgNO_3 . Esta etapa de lavado es fundamental ya que la presencia de Cl^- en la superficie del catalizador disminuye la actividad, pues se enlaza fuertemente al oro bloqueando los sitios activos. A continuación el catalizador fue reducido empleando 1-feniletanol (en relación 1:10, catalizador:1-feniletanol) a 160 °C durante 1 hora tras lo cual se filtró y lavó exhaustivamente con acetona primero y luego con agua destilada. Por último el catalizador se secó a 120 °C en flujo de aire durante 12 horas.

Catalizador de Au/CeO₂ Tipo B: Este catalizador se obtuvo por la deposición de una dispersión coloidal de partículas de oro en fase acuosa sobre la superficie del óxido de cerio nanocrystalino (Rhodia HSA-10). El coloide de oro se preparó según el método de Turkevich^[3], en el que una solución al 2% de citrato de sodio en agua se adicionó a una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, bajo agitación y en ebullición (100 °C). La solución se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos durante los cuales pasó de incolora a púrpura para finalmente tomar una coloración roja, indicando la formación de las nanopartículas. Esta dispersión se analizó por microscopía electrónica de transmisión, TEM, y se encontró que las partículas de oro formadas tenían un diámetro promedio cercano a los 13 nm (ver Figura 7.1). Para depositar estas partículas sobre el óxido de cerio se mezclaron las cantidades apropiadas de dispersión coloidal y de soporte para producir una dispersión con el contenido

de oro deseado y la mezcla se llevó a un rotavapor. Una vez se eliminó toda el agua, el sólido se calcinó a 400 °C, durante 4 horas bajo flujo de nitrógeno.

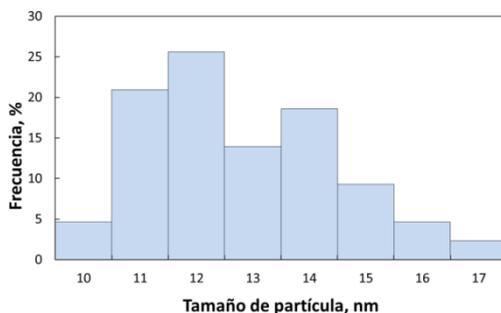


Figura 7.1 Tamaño de partícula del coloide de oro obtenido según el método de Turkevich.

Catalizador de Au/CeO₂ Tipo C: Con el fin de obtener un catalizador con una mayor proporción de especies de oro catiónico se desarrolló un nuevo método de síntesis en el que la deposición de las especies Au(OH)_x sobre el óxido de cerio nanocrystalino (Rhodia HSA-10) se lleva a cabo a una temperatura de 70 °C y durante un periodo de tiempo corto, de tal forma que se evite la transformación del precursor en nanopartículas metálicas. Para empezar, se preparó una solución al de HAuCl₄·3H₂O en HCl al 15% en peso. La disolución del precursor en la solución ácida de HCl promueve la transformación de las especies AuCl_x en especies Au(OH)_x y mejora la reproducibilidad del método. El proceso de deposición-precipitación empieza por la disolución de la cantidad adecuada de la solución de HAuCl₄·3H₂O anteriormente descrita, en 450 mL de agua desionizada. Bajo vigorosa agitación esta solución se lleva a 70 °C y una vez la temperatura se ha estabilizado se procede a ajustar el pH de la solución en 5 usando solución de NaOH de concentración 0.2M. El CeO₂ nanocrystalino se adiciona en este momento y el pH es ajustado nuevamente con la solución de NaOH 0.2M, esta vez a un valor de 8. Una vez el pH se ha estabilizado se permiten 30 minutos de deposición-precipitación manteniendo siempre la temperatura a 70 °C. La suspensión se retira del calentamiento y se enfría bajo agitación en un baño de hielo y se centrifuga tres veces, reemplazando el sobrenadante con agua destilada y redispersando el sólido en cada ocasión. Posteriormente el catalizador se filtra a vacío hasta sequedad, se recupera y se seca en flujo de aire a 120 °C durante 12 horas. Por último el catalizador se calcina a 175 °C bajo flujo de aire durante 12 horas, lo que facilita la transformación de las especies Au(OH)_x en AuO_x^[4]. El catalizador recién

preparado tiene el mismo color que el óxido de cerio nanocristalino, pero una vez se seca y calcina toma una coloración grisácea.

Catalizador de Au/TiO₂: Este catalizador se obtuvo empleando como soporte el TiO₂ P-25 de Evonik. Se usó el mismo procedimiento de preparación que el descrito para el catalizador Tipo C de Au/CeO₂, aunque la etapa de deposición se llevó a cabo a un pH de 7. Adicionalmente a la etapa de calcinación, este catalizador se redujo en flujo de hidrógeno puro a 400 °C durante 3 horas. Al final del proceso de preparación, el catalizador exhibe una coloración púrpura.

Catalizadores de Pt/CeO₂ y de Pd/CeO₂: Estos catalizadores se obtuvieron empleando el método de impregnación incipiente con Pt(NH₃)₄(OH)₂ y Pd(NO₃)₂, respectivamente, como precursores. Posteriormente los catalizadores se secaron a 100 °C toda la noche y se redujeron en flujo de hidrógeno puro a 400 °C durante 3 horas.

7.2.1.2 Síntesis de catalizadores nanoestructurados de CeO₂

Para obtener las nanopartículas de óxido de cerio de diferentes geometrías y que exponen preferencialmente ciertos planos cristalinos, se empleó un proceso hidrotérmico previamente reportado^[5] con algunas pequeñas modificaciones.

A una solución del precursor Ce(NO₃)₃·6H₂O se agregó, bajo vigorosa agitación, una solución de NaOH. De inmediato se formó una suspensión de aspecto lechoso, la cual se mantuvo bajo agitación durante 30 min. Posteriormente, la suspensión se transfirió a una autoclave con recubrimiento interno de Teflón, la cual se cerró herméticamente y se llevó a un horno para el tratamiento hidrotérmico en estático durante un periodo de 24 horas. La Tabla 7.3 muestra las condiciones empleadas para cada uno de los catalizadores de CeO₂.

FORMA	V _{Sol.NaOH} /V _{Sol.Ce+3}	[NaOH] (M)	[Ce ⁺³] (M)	T (°C)
Cubos [100]	7	9	0.05	200
Octahedros [111]	7	0.01	0.05	175
Rods [110]	7	9	0.05	100

Tabla 7.3 Condiciones para la síntesis de cristales de CeO₂ que exponen diferentes planos cristalinos.

Después de enfriar la autoclave a temperatura ambiente, los sólidos precipitados se filtraron y lavaron cuidadosamente con agua destilada hasta neutralidad controlando el pH de los filtrados. Posteriormente, las muestras se secaron a 120 °C, bajo flujo de aire durante 12 horas.

7.2.2 Caracterización de los catalizadores

7.2.2.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS

El análisis más básico de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de una superficie proporciona la información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes (excepto H y He). Sin embargo, un estudio más profundo proporciona abundante información sobre la química, la estructura electrónica, la organización y la morfología de una superficie^[6].

El principio físico en el que se basa esta espectroscopia es el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón interactúa con un átomo, pueden darse tres situaciones: (i) el fotón pasa sin ninguna interacción, (ii) el fotón interactúa con una pérdida de energía parcial (scattering), y (iii) el fotón puede interactuar con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón al electrón, dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo. El primer caso carece de interés. El segundo caso se conoce como efecto Compton y puede ser importante en procesos de elevada energía. El tercer proceso describe exactamente el proceso de fotoemisión que es la base del XPS.

La fotoemisión se basa en la irradiación de una muestra con fotones que tienen una energía mayor a la de ligadura de los electrones en los átomos. Esto hace que los electrones salgan de la muestra con una energía cinética igual a la diferencia de la energía del fotón y la energía de ligadura (ver Figura 7.2).

La energía que aporta el fotón se distribuye de la siguiente manera:

E_L : La energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental, la llamada energía de ligadura, que corresponde a la energía de ionización del electrón en su nivel energético.

Φ : La energía para pasar desde el estado de Fermi (por definición, el estado de energía de ligadura igual a acero), hasta el vacío.

E_C : La energía cinética que obtiene el electrón.

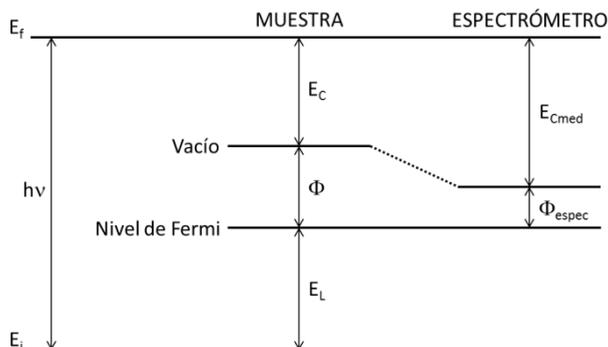


Figura 7.2 Esquema del balance de energía del proceso fotoeléctrico^[6].

Sin embargo, desde el punto de vista del espectrómetro, es decir, lo que se mide experimentalmente, sufre una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance de energía se recoge en la siguiente ecuación^[7]:

$$E_{Cmed} = h\nu - E_L - \Phi_{espec}$$

Los espectros de XPS se llevaron a cabo para determinar la estructura electrónica de las partículas de oro en los catalizadores de oro sobre óxido de cerio empleados en la reacción de formación de enlaces C-C de Sonogashira, reportada en el Capítulo 3.

Las medidas de XPS se realizaron con un espectrómetro SPECS equipado con un detector multicanal Phoibos 150 MCD-9 y usando una fuente de rayos X no monocromática $MgK\alpha$ (1253.6 eV). Los espectros se registraron usando una energía de paso en el analizador de 30 V, una fuente de rayos X de 50 W de potencia y bajo una presión de operación de 10^{-9} mbar. El tratamiento del espectro se llevó a cabo mediante el programa informático CASA. Las energías de enlace (BE) se referenciaron al pico Ce3d v1 del soporte de cerio ajustado a 882.178 eV.

7.2.2.2 Espectroscopia FTIR

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) estudia la interacción ente la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1000 μm .

La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes. La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR^[8].

Para determinar el tipo de centros presentes en los catalizadores de oro sobre óxido de cerio empleados en la reacción de Sonogashira (Capítulo 3), se aprovechó la estrecha relación entre los modos vibracionales de la molécula de CO y el tipo de centro de oro sobre el que se adsorbe esta molécula en un ensayo de espectroscopia infrarroja *in situ* con adsorción de CO.

Los espectros FTIR con adsorción de CO se determinaron en un espectrómetro FTIR Nexus 8700 equipado con un detector DTGS. Una celda IR que permite hacer los tratamientos *in situ* de la muestra a analizar, en atmósferas controladas y temperaturas entre -176 y 500 °C, se conectó a un sistema de vacío con accesorios para dosificación de gases. Antes de los experimentos de adsorción de CO, la muestra se evacuó a 25 °C bajo vacío (10^{-6} mbar) durante una hora. Después de este proceso de activación las muestras se enfriaron a -176 °C bajo condiciones de vacío dinámico seguido por la dosificación de CO a presiones ascendentes (0.4 – 8.5 mbar). Los espectros infrarrojos se registraron después de cada dosificación.

Por otra parte, el estudio de la reacción de formación de azocompuestos del Capítulo 5 se completó con diferentes ensayos de espectroscopia IR *in situ*, para determinar los modos de adsorción de los reactivos sobre los diferentes soportes empleados y el avance de las diferentes reacciones estudiadas sobre los catalizadores de Au/CeO₂ y Au/TiO₂.

Los experimentos de FTIR *in situ* se llevaron a cabo con un espectrómetro FTIR Nexus 8700 usando un detector DTGS adquiriendo a una resolución de 4cm^{-1} . Una celda de infrarrojos de cuarzo, que permite hacer tratamientos *in situ* bajo atmósfera controlada y temperaturas entre 25 °C y 600 °C, se conectó a un sistema de vacío con accesorios para dosificación de gases. Antes de los experimentos de adsorción las muestras de los catalizadores de Au/CeO₂ se trataron a 350 °C en flujo de oxígeno (20 mL/min) durante 2 horas seguido por una evacuación a 10^{-5} mbar a la misma temperatura durante 1 hora, con el fin de remover las especies carbonato adsorbidas. El catalizador de Au/TiO₂ se activó a 350 °C en vacío, 10^{-5} mbar, durante 1 hora. Después de la activación, las muestras se enfriaron a 25 °C bajo condiciones de vacío dinámico seguido por

los experimentos de adsorción de reactantes a las presiones definidas (0.1 – 8.0 mbar). Los espectros IR se registraron después de cada dosificación. Los espectros IR de los componentes puros (anilina (Aldrich, 99%), nitrobenzono (Aldrich, 99%), nitrosobenceno (Aldrich, 97%), fenilhidroxilamina (Aldrich, 97%), azobenceno (Alfa-Aesar, 98%) y azobenceno (Aldrich, 98%)), se registraron sobre discos de germanio transparentes a la radiación infrarroja. El procedimiento de integración usado para determinar la concentración superficial de los compuestos intermedios de la reacción, se realizó usando el paquete informático ORIGIN 7.0. Debido a que no se conocen los coeficientes de extinción, los picos no se pueden comparar de manera cuantitativa.

7.2.2.3 Espectroscopia Raman

Las transiciones vibracionales se pueden observar por espectroscopia infrarroja o Raman. Sin embargo, estas transiciones se registran de manera distinta. En la espectroscopia infrarroja se mide la absorción de la luz infrarroja (IR) en función de la frecuencia. En la espectroscopia Raman, la muestra se irradia con un haz láser cuya longitud puede ser cualquiera entre ultravioleta, visible o infrarrojo y se estudia la luz dispersada, que presenta frecuencia que cambia con respecto a la línea excitante. De modo que en la espectroscopia Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado^[9].

El envenenamiento de los catalizadores de Au/CeO₂ con iodo durante la reacción de Sonogashira del Capítulo 3, se estudió por espectroscopia Raman analizando muestras del catalizador después de diferentes tratamientos.

Los espectros Raman se registraron usando una excitación con un láser a 785 nm en un espectrómetro Raman marca Renishaw equipado con un detector CCD. La potencia del láser sobre la muestra fue de 25 mW y un total de 20 adquisiciones se realizaron por cada espectro. En algunos casos se efectuaron análisis en diferentes posiciones de la misma muestra (resolución espectral ≈1mm).

7.2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión, TEM

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio. Cuando los electrones son emitidos desde el filamento pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren una energía cinética que se puede relacionar con una longitud de onda gracias a

la dualidad onda-partícula de la mecánica cuántica. La imagen se genera por contraste al pasar los electrones acelerados a través de la muestra.

Un microscopio moderno de transmisión se puede operar de dos formas, en modo TEM o en modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). En este modo, y gracias a un sistema de bobinas deflectoras, el haz de electrones se barre sobre la superficie de la muestra. En modo STEM se pueden obtener tres tipos de imagen en función del detector que se emplee: imágenes de campo claro (Bright Field, BF), imágenes de campo oscuro (Dark Field), e imágenes HAADF o de contraste Z. Las imágenes BF son formadas por los detectores que recogen los electrones que difractan cerca del eje óptico, es decir, a bajos ángulos. En cambio las imágenes DF se formarán con los electrones difractados a alto ángulo, los cuales son recogidos por un detector con forma de anillo (ADF). Por último, las imágenes de contraste HAADF están formadas por los electrones que recoge también este detector anular pero con los electrones que están dispersados a muy alto ángulo (Figura 7.3)^[10].

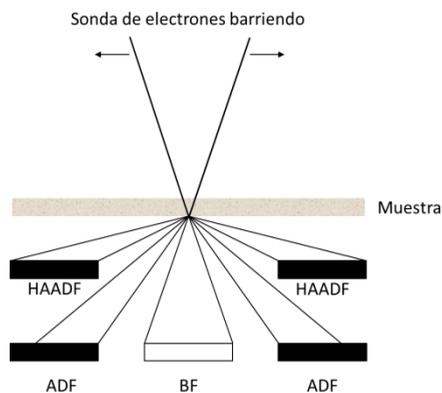


Figura 7.3 Formación de la imagen en STEM en función de los distintos detectores disponibles.^[10]

El tamaño de las partículas de oro depositadas en la superficie de los catalizadores de Au/CeO₂ y Au/TiO₂ empleados en las reacciones de Sonogashira (Capítulo 3) y de formación de azocompuestos (Capítulo 5) y la geometría y las caras cristalinas expuestas por las partículas de CeO₂ sintetizadas para la reacción de carbamoiación (Capítulo 4), se determinaron por microscopía TEM de campo claro y de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM). Las imágenes se adquirieron con un microscopio JEOL 2010 de cañón de emisión de campo operado a 200 kV.

Las muestras para los análisis TEM se prepararon por deposición de una gota conteniendo catalizador suspendido en acetona sobre una rejilla de cobre (300 mesh) cubierta con un film de carbono.

7.2.2.5 Análisis químico por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, EDXRF

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva hace parte de los métodos espectroscópicos de rayos X y es muy utilizado para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

En EDXRF la muestra se irradia con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radioactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Una ventaja particular del EDXRF es que se trata de un método no destructivo de la muestra, característica que no poseen la mayoría de otras técnicas de análisis elemental^[11].

El contenido de oro de los catalizadores de oro soportado (Capítulos 3 y 5 se determinó por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en un espectrómetro PANalytical Minipal 4 EDXRF equipado con un ánodo de rodio operado a 30 kV y 300 mA, usando un filtro de Ag en atmósfera de aire.

7.2.2.6 Análisis químico por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, ICP-AES

Esta técnica se basa en la excitación de los átomos que se encuentran en una disolución que es nebulizada en un plasma de alta temperatura. Los átomos excitados decaen a su estado fundamental mediante la emisión de fotones de una energía característica para cada átomo. La intensidad de dicha emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, por lo que es posible obtener información cualitativa y cuantitativa mediante la comparación

del valor obtenido en una recta de calibrado usando patrones diferentes para cada elemento^[7].

El contenido de otros metales en los catalizadores soportados en CeO₂ y TiO₂ (ver Capítulo 5), se determinó por análisis químico después de la disolución de las muestras de catalizador (30-40 mg) en una solución de HCl (30%v/v)/HNO₃ (65%v/v)/HF (40%v/v) en proporciones volumétricas 3/1/1, en un equipo Varian 710-ES. La recta de calibrado para cada metal se determinó utilizando disoluciones patrón comerciales.

7.2.2.7 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura cristalina de los materiales debido a que cada material presenta un patrón de difracción de rayos X característico^[12]. La técnica se basa en la dispersión elástica de los fotones del haz de rayos X incidente por parte de los átomos que se encuentran en una red cristalina. Las reflexiones observadas del haz incidente serán aquellas que se encuentren en fase produciendo interferencias constructivas, según la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos cristalinos con índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

Las medidas de difracción de rayos X fueron adquiridas sobre muestras en polvo, en geometría de Bragg-Bretano, empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 90.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

7.2.2.8 Determinación de la superficie específica

La superficie o área específica de un sólido es una característica fundamental para su utilización en el campo de la catálisis. Para la determinación del área específica se utilizó el método BET, propuesto originalmente por Brunauer,

Emmett y Teller^[13], y que está basado en dos hipótesis principales, primera, la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, y segunda, las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que es aplicable sólo a presiones relativas muy bajas o en sólidos no porosos. Debido a que la segunda hipótesis no se cumple en el caso de sólidos de alta porosidad como las zeolitas, los valores obtenidos son orientativos. No obstante, permiten realizar comparaciones entre los materiales estudiados.

La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato, en que la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos se iguala a la velocidad de evaporación de las moléculas de lugares ocupados. La ecuación que describe este estado se escribe como:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} \times \frac{p}{p^0}$$

donde:

V es la cantidad de gas adsorbido a la presión p.

V_m es el volumen de la monocapa

C es una constante relacionada con el calor de adsorción y con la afinidad del adsorbato con el adsorbente.

p es la presión del equilibrio.

p⁰ es la presión de saturación del vapor.

V_m y c se obtienen de la representación de los datos experimentales p/V(p⁰-p) frente a p/p⁰.

Para calcular la superficie específica es necesario conocer el área que ocupa cada molécula del adsorbato sobre la superficie del catalizador (A_m). En el caso del nitrógeno este valor es de 16.2 Å². Así, teniendo en cuenta el número de Avogadro (N_A) y el volumen que ocupa una mol de gas de adsorbato en condiciones ideales (M), la superficie específica puede expresarse como:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{M}$$

7.2.3 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en reactores de vidrio reforzado, especialmente diseñados en el Instituto de Tecnología Química para resistir presiones hasta de 10 bar y equipados con los accesorios adecuados para medir la presión interna y permitir la toma de muestras. Para lograr la dispersión del catalizador y facilitar el intercambio entre las fases líquida y gaseosa durante la reacción, el contenido del reactor se mezcló a 1000 rpm con ayuda de un agitador magnético de forma cilíndrica ubicado en su interior.

7.2.3.1 Reacción de Sonogashira

Un experimento típico contempla la adición de 510 mg de cada uno de los reactivos (iodobenceno, 1mmol y fenilacetileno, 2mmol) en un matraz aforado de 5 mL de capacidad, diluyendo hasta su volumen total con dimetilformamida (DMF). 2 mL de esta disolución de iodobenceno 0,5M y fenilacetileno 1M se adicionan al reactor junto con 212mg de carbonato de sodio (2eqv con respecto al iodobenceno). El reactor se cierra y se sumerge en un baño de silicona hasta alcanzar una temperatura de 120 °C, momento en el cual se abre de nuevo, se le adicionan 197mg del catalizador de Au/CeO₂ al 5% w y se cierra hermeticamente. Para lograr una atmósfera inerte se purga tres veces con argón y se llena hasta una presión de 2 bar antes de volver a sumergirlo en otro baño de silicona precalentado a 150 °C. El avance de la reacción se estudió tomando muestras a diferentes tiempos de reacción. Con propósitos de identificación, las muestras de reacción se analizaron por cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masas empleando un cromatógrafo Agilent 6890N acoplado con un detector de masas Agilent 5973. Dicho cromatógrafo está equipado con una columna capilar (30m de longitud, 0.25mm de diámetro interno y 0.25µm de espesor de película) con 5% fenil-metilpolisiloxano como fase estacionaria. Para la cuantificación de productos y reactivos se usó un cromatógrafo Agilent 7890A equipado con un detector FID y una columna capilar (30m de longitud, 0.32mm de diámetro interno y 0.25µm de espesor de película) con 5% de fenilmetilpolisiloxano como fase estacionaria. Solo fueron tenidos en cuenta aquellos experimentos con balances de materia ≥ 95%.

7.2.3.2 Estudio cinético de la reacción de Sonogashira

Los experimentos cinéticos se diseñaron para mantener constante la concentración inicial de uno de los reactivos, iodobenceno o fenilacetileno ($[A_0]=1$ M) mientras que se variaba la concentración inicial del otro reactivo ($[B_0]=0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ y 3.5 M) y con una concentración de catalizador

en todos los casos de 0.05 M de Au. El procedimiento de reacción para cada uno de estos experimentos es exactamente igual al descrito en el apartado anterior, De nuevo, el avance de la reacción se sigue por cromatografía de gases, analizando alícuotas tomadas a diferentes tiempos.

7.2.3.3 Reacción de carbamoilación

1mmol de diaminotolueno (DAT) se disolvió en 30mmol de dimetilcarbonato (DMC) y una cantidad adecuada del catalizador para alcanzar un área superficial de catalizador de 40.3 m²/mmol DAT se adicionaron al reactor de vidrio reforzado. Para evitar una evaporación excesiva del DMC se inyectaron 3 bares de argón antes de introducir el reactor en un baño de silicona a 140 °C.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción para hacer el seguimiento de la reacción. La identificación de las muestras se realizó por cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masas empleando la misma instrumentación que en la reacción de Sonogashira. Todas las reacciones se efectuaron por triplicado y no se observaron desviaciones significativas. Los balances molares en cada reacción se mantuvieron en un rango de 100 ±5%.

7.2.3.4 Reacción de formación de azocompuestos

En un experimento típico, 3 mL de la solución de reactivos y la cantidad adecuada de catalizador de oro se adicionaron a los reactores de vidrio reforzado. Estos se sellaron, se purgaron cuatro veces con hidrógeno a la presión de reacción, se cargaron hasta la presión de reacción y se introdujeron en un baño de silicona precalentado a 120 °C. Se tomaron muestras a diferentes tiempos para seguir la reacción y se analizaron para propósitos de identificación y cuantificación empleando la misma instrumentación que la empleada en el reacción de Sonogashira.

En el experimento isotópico de formación del azobenceno a partir de nitrosobenceno y anilina ¹⁵N, la relación entre los isótopos del azobenceno se calculó usando las intensidades relativas de las señales a m/z= 182 (azobenceno) y a m/z= 183 (azobenceno ¹⁵N). Para la cuantificación del azobenceno se empleó un cromatógrafo Agilent 7890A equipado con un detector FID y una columna capilar (30m de longitud; 0.32 mm I.D.; 0.25 μm de espesor de película) con una fase estacionaria de 5% de fenil-metilpolisiloxano.

La conversión de la fenilhidroxilamina se siguió por cromatografía líquida en un cromatógrafo Varian Pro-Star HPLC con un detector U.V. de arreglo de fotodiodos ajustado a 254 nm. La separación se llevó a cabo a temperatura

ambiente usando una columna Eclipse Plus C-18 (5 mm, 150x4.6 mm i.d.; Agilent). La fase móvil es una solución acetonitrilo–agua (85:15 v/v desde $t=0$ hasta $t=3$ min y 75:25 v/v desde $t=3$ min hasta $t=15$ min) a un caudal de 1.0 mL/min. El análisis cuantitativo se llevó a cabo con un estándar externo por medición del área de los picos.

7.2.4 Cálculos teóricos

7.2.4.1 Reacción de Sonogashira

Los mecanismos de la reacción de Sonogashira entre iodobenceno y fenilacetileno, y las reacciones competitivas de homoacoplamiento, se investigaron por medio de la teoría del funcional de la densidad usando el funcional de intercambio-correlación de Perdew-Wang (PW91) con la aproximación del gradiente generalizado (GGA)^[14] como se implementan en el programa VASP^[15]. La densidad electrónica de los electrones de valencia se expandió usando una función de base de ondas planas con un valor de corte para la energía cinética de 500 eV en el caso de los modelos que comprenden únicamente oro y de 400 eV para los modelos de los catalizadores de Au/CeO₂, ya que los ensayos preliminares mostraron que estos eran los valores a los cuales las energías de adsorción convergían en cada sistema. El efecto de los electrones internos (core) sobre la densidad de valencia se tuvo en cuenta por medio del formalismo PAW (Projected Augmented Wave)^[16]. La integración en el espacio recíproco se llevó a cabo en el k -ésimo punto Γ de la zona de Brillouin. Los estados de transición se localizaron usando el método NEB (nudged-elastic-band)^[17] o el algoritmo DIMER^[18], y los estados de transición se caracterizaron por cálculos de análisis de frecuencia pertinente. Las distribuciones de carga se estimaron usando la teoría de átomos en moléculas (AIM) de Bader usando el algoritmo desarrollado por Henkelman^[19]. En el caso del modelamiento del CeO₂, el término de repulsión de Hubbard (U) con un valor de 5 eV se aplicó a los átomos de cerio en todos los cálculos^[20]. Las energías electrónicas PW91 se corrigieron adicionalmente con un término de dispersión calculado usando el método D3 sobre las geometrías optimizadas PW91^[21].

La superficie extendida de Au (111) se modeló por una supercelda (5 x 5) que contenía 100 átomos en cuatro capas, y durante las optimizaciones de la geometría se permitió que las posiciones de los adsorbatos y de los átomos de oro de las dos capas más superficiales se relajaran completamente. La partícula neutra de oro se modeló por medio de un clúster de Au₃₈ que tiene una forma cuboctahédrica típica y 1 nm de diámetro. Esta se ubicó en una caja cúbica de 20 Å³, lo suficientemente grande como para evitar las interacciones entre las

nanopartículas periódicamente repetidas o los adsorbatos, y durante la optimización geométrica, solo se permitió que las posiciones de los adsorbatos se relajaran por completo. Finalmente, se produjo un modelo para el catalizador de Au/CeO₂ al soportar un nanofilamento de Au de dos capas atómicas de espesor conformado por 20 átomos, sobre una superficie de CeO₂ (111) parcialmente oxidada. La superficie estequiométrica de CeO₂ (111) se modeló con una supercelda (4 x 3) que contenía 48 átomos de oxígeno y 24 átomos de cerio, y entonces seis átomos adicionales de oxígeno se adicionaron entre el nanofilamento de Au y los sitios Ce⁴⁺ en la superficie del CeO₂. Se encontró que este sistema es energéticamente favorable con respecto a la referencia de Au/CeO₂ y O₂, y se basó en el hecho de que muchos catalizadores de Au se producen comúnmente por la deposición de Au(OH)_x sobre la superficie del óxido, el cual se descompone a sitios metálicos y sitios catiónicos de oro, y en estudios teóricos que han mostrado que la interfase puede estar oxidada y ser termodinámicamente estable^[22].

7.2.4.2 Reacción de Carbamoiación

Los cálculos del funcional de densidad periódico se llevaron a cabo usando el funcional de intercambio-correlación de Perdew-Wang (PW91) con la aproximación del gradiente generalizado (GGA)^[14] como está implementado en el programa VASP^[15]. La densidad electrónica de los electrones de valencia se expandió usando una función de base de ondas planas con un valor de corte para la energía cinética de 500 eV, y el efecto de los electrones internos (core) en la densidad de valencia se tomó en cuenta por medio del formalismo PAW (Projected augmented wave)^[16]. El término de la repulsión de Hubbard (U) con un valor de 5 eV se aplicó a los átomos de cerio en todos los cálculos^[20]. La estructura de cristal fluorita del CeO₂ se tomó inicialmente de los experimentos y la celda unidad fue posteriormente optimizada encontrándose una diferencia entre los parámetros de red calculados y los medidos, menor del 2%. Las superficies de CeO₂ se modelaron por medio de superceldas (2x2), (3x3) y (4x4) que contienen dos o tres capas de CeO₂, y durante las optimizaciones geométricas no se permitió que las posiciones de los átomos en la capa inferior se relajaran. Las posiciones atómicas se optimizaron por medio de un algoritmo de gradiente conjugado hasta que las fuerzas atómicas fueron menores de 0.01 eV/Å. Los cálculos se llevaron a cabo usando una red de punto K de Monkhorst-Pack 3x3x1, 2x2x1, 1x1x1 para las superceldas (2x2), (3x3) y (4x4), respectivamente^[23]. Las barreras de activación para cada mecanismo de reacción se calcularon usando los métodos NEB (Nudged-Elastic-Band)^[17] o Dimer^[18].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. E. Lutz, M. R. Lytton, *The Journal of Organic Chemistry*, **1937**, *2*.
- [2] S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puentes, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 2538-2540.
- [3] a) J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society*, **1951**, *11*, 55-75; b) J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 15700-15707.
- [4] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Second ed., Butterworth-Heinemann, **1997**.
- [5] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 24380-24385.
- [6] J. M. Campos Martín, en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (Eds.: M. Faraldos, C. Goberna), CSIC, **2012**.
- [7] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **2002**.
- [8] C. M. Álvarez, A. L. d. Lacey, en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (Eds.: M. Faraldos, C. Goberna), CSIC, **2012**.
- [9] M. Á. Bañares Gonzalez, V. Calvino Casilda, en *Técnicas de Analisis y Caracterización de Materiales* (Eds.: M. Faraldos, C. Goberna), CSIC, **2012**.
- [10] I. Díaz Carretero, L. Pascual Maroto, en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (Eds.: M. Faraldos, C. Goberna), CSIC, **2012**.
- [11] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª ed., McGraw-Hill, Madrid, **2001**.
- [12] a) R. L. Snyder, *X-Ray Diffraction*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **1999**; b) J. Rius, J. F. Piniella, C. Miravittles, *Caracterización de materiales: avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción.*, Editorial CSIC., **1992**.
- [13] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309-310.
- [14] a) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 6671-6687; b) J. P. Perdew, Y. Wang, *J. Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 13244-13249.
- [15] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 11169-11186; b) G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, 448-561.
- [16] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*, 17953-17979.
- [17] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 9901-9904.
- [18] a) A. Heyden, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 224101-224114; b) G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 7010-7022.

- [19] a) E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, *J. Comput. Chem.*, **2007**, *28*, 899-908; b) G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.*, **2006**, *36*, 354-360.
- [20] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*, 35115-35122.
- [21] a) S. Grimme, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104-154122; b) <http://toc.uni-muenster.de/DFTD3>.
- [22] a) S. Laursen, S. Linic, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 11006-11012; b) S. Laursen, S. Linic, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 6689-6693; c) E. D. Park, S. J. Lee, *J. Catal.*, **1999**, *186*, 1-11.
- [23] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*, 5188-5192.

ANEXOS

ANEXO 1 - Figuras

Figura 1.1 Producción de la industria química. Regiones desarrolladas (A) y regiones en desarrollo y países con economías en transición (B) .	22
Figura 1.2 La síntesis ideal	23
Figura 1.3 Síntesis clásica del ibuprofeno de acuerdo con la Boots Company.	27
Figura 1.4 Síntesis sostenible del ibuprofeno de acuerdo con la BHC Company .	28
Figura 1.5 Síntesis de floroglucinol a partir de TNT.	30
Figura 1.6 Síntesis de bisnoraldehído.	31
Figura 1.7 Síntesis de carvona a partir de limoneno.	35
Figura 1.8 Esquema de la reacción de oxidación-esterificación del hidroximetil furfural	36
Figura 1.9 Esquema de la reacción de oxidación del HMF en medio acuoso.	37
Figura 1.10 Síntesis de dialquí carbonatos a partir de epóxidos.	37
Figura 3.1. Síntesis catalizada de derivados del acetileno según Sonogashira, Heck y Cassar.	49
Figura 3.2. Ciclo catalítico para la reacción de Sonogashira en fase homogénea catalizada con un complejo de paladio, empleando cobre como co-catalizador y una amina terciaria actuando como base.	50
Figura 3.3. Ciclo catalítico para la reacción de Sonogashira libre de cobre.	51
Figura 3.4. Reacción de Sonogashira catalizada con Au/CeO ₂ , 5% molar de Au, DMFA como solvente, Na ₂ CO ₃ como base, T=150 °C.	52
Figura 3.5. Reacción de Suzuki catalizada con Pd.	53
Figura 3.6. Etapas elementales del acoplamiento de Sonogashira entre el iodobenceno (IB) y el fenilacetileno (PA) y de los homoacoplamientos respectivos, mostrando las etapas elementales de adsorción, disociación y acoplamiento.	56

Figura 3.7. Estructuras optimizadas de los modelos teóricos propuestos para el estudio de la reacción de Sonogashira catalizada con oro. A) Superficie plana de Au (111), con átomos de Au altamente coordinados y neutros, B) Nanopartícula de Au₃₈ de 1nm de diámetro, con átomos de baja coordinación y carga neutra, C) Nanopartícula de Au₃₈O₂, con dos diferentes tipos de átomos de baja coordinación, neutros (Au⁰) y cargados (Au^{δ+}), y D) Cilindro de oro sobre una superficie de CeO₂ (111), con átomos neutros en la superficie del cilindro y átomos positivamente cargados en la interfase Au-CeO₂..58

Figura 3.8. Representación de los perfiles energéticos para las etapas de adsorción y disociación de los reactivos y para la etapa de acoplamiento de los intermedios adsorbidos en la reacción de Sonogashira catalizada con oro.60

Figura 3.9. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción sobre la nanopartícula de Au₃₈ conformada por átomos de oro neutros de baja coordinación. A) disociación del IB, B) deprotonación del PA, C) acoplamiento de Sonogashira para producir DPA y D) homoacoplamiento del IB para producir BP.62

Figura 3.10. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción sobre una superficie extendida de Au(111). A) disociación del IB, B) deprotonación del PA, C) acoplamiento de Sonogashira para producir DPA y D) homoacoplamiento del IB para producir BP.....63

Figura 3.11. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la deprotonación del fenilacetileno, promovida por una base, sobre la nanopartícula de Au₃₈ conformada por átomos de oro neutros de baja coordinación.....64

Figura 3.12. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción de Sonogashira sobre una nanopartícula parcialmente oxidada de Au₃₈O₂ conformada por átomos de oro neutros de baja coordinación Au⁰ y centros catiónicos Au⁺ y Au^{δ+}. A) deprotonación del fenilacetileno y b) acoplamiento cruzado bimolecular.66

Figura 3.13. Geometrías optimizadas para las especies involucradas en la reacción de Sonogashira sobre un modelo de Au/CeO₂ que contiene átomos de oro neutros Au⁰ y centros catiónicos Au^{δ+}. A) disociación del IB, B) deprotonación del PA, C) acoplamiento de Sonogashira para producir difenilacetileno por medio de dos diferentes estados de transición, involucrando solamente centros Au⁰ o un centro Au⁰ y un centro Au^{δ+}.68

Figura 3.14. Velocidad inicial de reacción, r_0 (en mmol de producto/(mmol de Au·min) para la reacción de Sonogashira, homoacoplamiento del iodobenceno y homoacoplamiento del fenilacetileno en función de: **(A)** la concentración inicial de fenilacetileno, $[PA_0]$, a concentración inicial de iodobenceno $[IB_0] = 1M =$ constante y **(B)** la concentración inicial de iodobenceno, $[IB_0]$, a concentración inicial de fenilacetileno, $[PA_0] = 1M =$ constante. $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; $P_0 = 2\text{bar Ar}$; $Au = 0,1\text{mmol}$; $Na_2CO_3 = 2\text{mmol}$ 73

Figura 3.15. Espectros Raman del soporte de CeO_2 nanoparticulado, del Au impregnado sobre el CeO_2 , y de los catalizadores antes y después de reacción 74

Figura 3.16. Conversión de iodobenceno (IB) y rendimientos a bifenilo (BP), difenilacetileno (DPA) y 1,4-difenilbutadieno (1,4-DPB) en función de la concentración de iodo adicionada al inicio de la reacción. $t = 180\text{min}$. * %Rendimiento a DPA y BP referidos al IB; %Rendimiento a 1,4-DPB referido al PA. Condiciones de reacción: $[IB] = 0,5M$, $[PA] = 1,0M$, $Na_2CO_3 = 2\text{eqv/IB}$, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $P_0 = 2\text{bar Ar}$, $Au = 5\%mol/IB$ 75

Figura 3.17. Ajuste del modelo cinético de Langmiur-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/ CeO_2 . Etapa controlante propuesta: disociación del iodobenceno sobre un solo tipo de centro activo. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante. 78

Figura 3.18. Ajuste del modelo cinético de Langmiur-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/ CeO_2 . Etapa controlante propuesta: disociación del fenilacetileno sobre un solo tipo de centro activo. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante. 79

Figura 3.19. Ajuste del modelo cinético de Langmiur-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/ CeO_2 . Etapa controlante propuesta: reacción superficial sobre un solo tipo de centro activo. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante. 82

Figura 3.20. Ajuste del modelo cinético de Langmiur-Hinshelwood para la reacción de Sonogashira sobre catalizadores de Au/ CeO_2 . Etapa controlante propuesta: reacción superficial sobre dos diferentes tipos de centros activos. (A) Concentración inicial de iodobenceno constante, (B) Concentración inicial de fenilacetileno constante. 84

Figura 3.21. Imágenes de microscopía HAADF-STEM, distribución de tamaño de partícula y contenido de oro de los catalizadores de Au/CeO ₂ : A (superior), B (centro) y C (inferior).	87
Figura 3.22. Espectros XPS de los catalizadores de Au/CeO ₂ : CATALIZADOR A (superior), CATALIZADOR B (centro) y CATALIZADOR C (inferior).	88
Figura 3.23. Espectro infrarrojo con adsorción de monóxido sobre los catalizadores de Au/CeO ₂	89
Figura 3.24. Distribución de productos en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno sobre tres catalizadores de Au/CeO ₂ con diferentes relaciones Au ⁰ /Au ^{+δ}	90
Figura 3.25. Distribución de productos en la reacción de Sonogashira entre el iodobenceno y el fenilacetileno en presencia de los tres diferentes catalizadores de Au/CeO ₂ durante los primeros 20 minutos de reacción (90 minutos para el catalizador B) y después de la eliminación del catalizador por filtración en caliente para tiempos mayores. La línea discontinua representa el avance de una reacción en condiciones normales.....	92
Figura 4.1 Síntesis de poliuretanos por la reacción entre dioles y diisocianatos	101
Figura 4.2 Fosgenación del 2,4-diaminotolueno (DAT) para obtener diisocianato de tolueno (TDI).....	102
Figura 4.3 Síntesis de isocianatos y de precursores de isocianatos a partir de nitrocompuestos aromáticos (A-D) y de aminas aromáticas (E-G).	103
Figura 4.4 Esquema de reacción del DAT con el DMC sobre catalizadores de Au/CeO ₂ . Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= 0.5%mol Au/DAT (Au/CeO ₂ = 0.44%w Au), T= 140 °C	108
Figura 4.5 Mecanismo de reacción para la carbamoilación y la metilación de la anilina sobre el CeO ₂	109
Figura 4.6 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la disociación selectiva del DMC sobre las superficies de CeO ₂ A) (111), B) (110) y C) (100). La columna de la izquierda para los reactivos, los estados de transición en el centro y los productos en la columna de la derecha.	110

Figura 4.7 Esquema de las energías involucradas en los dos mecanismos de reacción entre el DMC y la anilina sobre las superficies estequiométricas de CeO ₂ (111), (110) y (100). Carbamoilación (mecanismo selectivo) y metilación (mecanismo no selectivo).	111
Figura 4.8 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la disociación no selectiva del DMC para generar un grupo metilo sobre las superficies de CeO ₂ A) (111), B) (110) y C) (100).	113
Figura 4.9 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la disociación no selectiva del fragmento –COOCH ₃ a través de la deprotonación de un grupo metilo terminal sobre las superficies de CeO ₂ A) (111), B) (110) y C) (100).	113
Figura 4.10 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la deprotonación de la anilina sobre las superficies de CeO ₂ A) (111), B) (110) y C) (100).	114
Figura 4.11 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la reacción superficial selectiva entre la anilina deprotonada y el fragmento –COOCH ₃ adsorbidos sobre las superficies de CeO ₂ A) (111), B) (110) y C) (100).	115
Figura 4.12 Geometrías optimizadas de las estructuras involucradas en la reacción superficial no selectiva entre la anilina deprotonada y un grupo metilo adsorbidos sobre las superficies de CeO ₂ A) (111), B) (110) y C) (100).	116
Figura 4.13 Perfiles energéticos para la regeneración de vacantes de oxígeno a través de la formación de metanol sobre las superficies de CeO ₂ (111) (línea roja) y (110) (línea azul), y estructuras optimizadas calculadas para la superficie (111): A) metanol adsorbido disociativamente sobre una vacancia de oxígeno, B) especie intermediaria resultante de la transferencia de un átomo de hidrógeno desde un oxígeno superficial hacia el oxígeno del fragmento metóxido, y C) desorción del metanol	117
Figura 4.14 Esquema del mecanismo de formación de las nanoestructuras de óxido de cerio. Adaptado de Mai et al. y Wu et al.	119
Figura 4.15 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanopartículas de sintetizadas. A) nanooctahedros, B) nanorods y C) nanocubos.	121

Figura 4.16 Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de CeO ₂ sintetizadas. A) nanorods, B) nanooctahedros y C) nanocubos.....	122
Figura 4.17 Esquema de reacción del DAT con el DMC sobre catalizadores de CeO ₂ nanoestructurado. Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= 40.3 m ² /mmol DAT, T= 140 °C, P= 3 bar Ar.....	123
Figura 4.18 Resultados de la reacción de carbamoiación sobre las tres diferentes nanoestructuras de CeO ₂ , A) Rods, B) Octahedros, C) Cubos. Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= 40.3 m ² /mmol DAT, T= 140 °C, P= 3 bar Ar.	124
Figura 4.19 Reuso del catalizador de nanooctahedros de CeO ₂ . Condiciones de reacción: DAT= 1mmol, DMC= 30mmol, Catalizador= 40.3 m ² /mmol DAT, T= 140 °C, P= 3 bar Ar.....	125
Figura 5.1 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de azoacoplamiento: el ion diazonio aromático reacciona con un areno activado, por ejemplo, una anilina o un fenol.....	133
Figura 5.2 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de Mills: un nitrosocompuesto aromático reacciona con una amina aromática en ácido acético glacial.....	133
Figura 5.3 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de Wallach: un azoxicompuesto aromático sufre un rearrreglo en presencia de un ácido fuerte.	134
Figura 5.4 Esquema para la reacción de hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos a anilinas. NC: Nitrocompuesto, NSC: Nitrosocompuesto, FHA: Fenilhidroxilamina, AN: Anilina, AOC: Azoxicompuesto, AC: Azocompuesto, HAC: Hidraazocompuesto. Adaptado de Richner et al.	135
Figura 5.5 Síntesis de azocompuestos a partir de nitrocompuestos en un proceso “one-pot” en dos etapas.....	136
Figura 5.6 Resultados de la reacción de hidrogenación del nitrobenzeno sobre A) Au/TiO ₂ , 1.5%w de Au y B) Au/CeO ₂ , 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Nitrobenzeno]= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P ₀ =4 bar H ₂	139
Figura 5.7 Esquema de reacción para la hidrogenación catalítica de nitrocompuestos sobre catalizadores de Au/TiO ₂	140

Figura 5.8 Esquema de reacción para la hidrogenación catalítica de nitrocompuestos sobre catalizadores de Au/CeO ₂	140
Figura 5.9 Resultados de la reacción de hidrogenación del azoxibenceno sobre Au/TiO ₂ , 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Azoxibenceno]= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P ₀ =4 bar H ₂	141
Figura 5.10 Resultados de la reacción de hidrogenación del nitrobenzono sobre Au/CeO ₂ , 1.5%w de Au, a presión constante de hidrógeno. Condiciones de reacción: [Nitrobenzono]= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P _{cte} =4 bar H ₂	142
Figura 5.11 Hidrogenación simultánea de azoxibenceno y azobenceno sobre Au/CeO ₂ , 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Azoxibenceno]=[Azobenceno]= 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P ₀ =4 bar H ₂	142
Figura 5.12 Resultados de la reacción del azobenceno sobre Au/CeO ₂ , 1.5%w de Au, con la adición de un 40% molar de azoxibenceno a t= 30min. Condiciones de reacción: [Azobenceno] ₀ = 0.25M en tolueno; Au=1%mol; T=120 °C; P ₀ =4 bar H ₂	143
Figura 5.13 Resultados de la reacción entre el nitrosobenceno y la anilina isotópicamente marcada (N ¹⁵) sobre Au/CeO ₂ , 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Nitrosobenceno]=[Anilina N ¹⁵]= 0.25M en tolueno; Au= 1%mol; T=120 °C; P ₀ = 4 bar H ₂	144
Figura 5.14 Resultados de la reacción de hidrogenación del nitrosobenceno A) sin catalizador; B) sobre Au/TiO ₂ , 1.5%w de Au y C) sobre Au/CeO ₂ , 1.5%w de Au. Condiciones de reacción: [Nitrosobenceno]= 0.25M en tolueno; T=120 °C; P ₀ = 4 bar H ₂ ; Au= 1%mol en A) y en B).....	145
Figura 5.15 Espectros infrarrojos de los productos intermedios y finales de la reacción, depositados sobre un disco de germanio.....	146
Figura 5.16 Bandas IR correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo -NO ₂ del nitrobenzono adsorbido sobre Au/TiO ₂ (a) y sobre Au/CeO ₂ (b).....	147
Figura 5.17 Espectro IR del nitrosobenceno adsorbido sobre Au/TiO ₂ (a) y sobre Au/CeO ₂ (b). *Las bandas a 1615 y 1474 cm ⁻¹ corresponden a vibraciones de estiramiento del anillo aromático (ν _{8a} y 19a).....	148

Figura 5.18 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrosobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C. Bajo cubrimiento superficial de nitrosobenceno (0.1 mbar). Hidrogenación a 8 mbar de hidrógeno. Inserto: espectro expandido en el rango 1460 – 1520 cm⁻¹. 149

Figura 5.19 Espectro IR de la absorción del nitrosobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes cubrimientos superficiales: (a)= 0.07 mbar; (b)= 0.3 mbar; (c)= 0.5 mbar y (d)= 1 mbar. Espectro obtenido a 25 °C en ausencia de hidrógeno. 149

Figura 5.20 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrosobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C. Alto cubrimiento superficial de nitrosobenceno (1.0 mbar). Hidrogenación a 8 mbar de hidrógeno. 150

Figura 5.21 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C. 0.5 mbar de nitrobenceno y 8 mbar de hidrógeno..... 151

Figura 5.22 Evolución de la concentración superficial de las especies involucradas en la hidrogenación del nitrobenceno sobre Au/TiO₂ a diferentes temperaturas. Las áreas medidas corresponden a las bandas IR a 1523 cm⁻¹ para nitrobenceno, 1483 cm⁻¹ para nitrosobenceno, 1489 cm⁻¹ para fenilhidroxilamina y 1495 cm⁻¹ para anilina. La escala para la temperatura de 120 °C corresponde a: (a) 5 min, (b) 30 min y (c) 150 min. 0.5 mbar de nitrobenceno y 8 mbar de hidrógeno..... 152

Figura 5.23 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrosobenceno sobre Au/CeO₂ a diferentes temperaturas: (a)= 25 °C; (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C; (e)= 120 °C, 30 min; (f)= 120 °C, 150 min y (g)= después de enfriar la pastilla para reabsorber los productos presentes en la fase gaseosa. Hidrogenación a 0.1 mbar de nitrosobenceno y 8 mbar de hidrógeno. 153

Figura 5.24 Espectro IR *in situ* de la fenilhidroxilamina (0.1 mbar) adsorbida sobre Au/CeO₂ (a-1), seguido por la coadsorción de nitrosobenceno (a-2) a 25 °C en ausencia de hidrógeno. Avance de la reacción a (b)= 70 °C; (c)= 85 °C; (d)= 100 °C y (e)= 120 °C. Espectros registrados en ausencia de hidrógeno..... 154

Figura 5.25 Espectro IR *in situ* de la hidrogenación del nitrobenceno sobre catalizadores de Au/CeO₂: (a) 25 °C, (b) 70 °C, (c)= 85 °C, (d)= 100 °C 10 min, (e)= 100 °C 30 min, (f)= 120 °C 7 min, (g)= 120 °C 17 min, (h)= 120 °C 21 min, (i)=

120 °C 26 min y (j)= 120 °C 46 min. 0.5 mbar de nitrobenzeno y 8 mbar de hidrógeno..... 155

Figura 5.26 Evolución de la concentración superficial de las especies involucradas en la hidrogenación del nitrobenzeno sobre Au/CeO₂ a diferentes temperaturas. Las áreas medidas corresponden a las bandas IR a 1509 cm⁻¹ para nitrobenzeno, 1398 cm⁻¹ para nitrosobenzeno, 1372 cm⁻¹ para azoxibenzeno y 1303 cm⁻¹ para azobenzeno. La escala para la temperatura de 100 °C corresponde a: (a) 10 min, (b) 30 min y para la temperatura de 120 °C corresponde a: (a) 7 min, (b) 17 min, (c) 21 min, (d) 26 min y (e) 46 min. 0.5 mbar de nitrobenzeno y 8 mbar de hidrógeno..... 156

Figura 5.27 Ruta de condensación predominante durante la hidrogenación del nitrobenzeno. 156

Figura 5.28 Perfil de la reacción de hidrogenación del nitrobenzeno sobre un catalizador de Au/CeO₂ durante el ensayo de filtración en caliente. [Nitrobenzeno]= 0,25M en tolueno; Au= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂. Las líneas punteadas indican el curso normal de la reacción. 157

Figura 5.29 Avance de la reacción de hidrogenación del nitrobenzeno sobre catalizadores de Au/CeO₂, Pd/CeO₂ y Pt/CeO₂. [Nitrobenzeno]= 0,25M en tolueno; metal= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂. 158

Figura 5.30 Avance de la reacción de hidrogenación del nitrobenzeno sobre catalizadores de Au/TiO₂, Pd/TiO₂ y Pt/TiO₂. [Nitrobenzeno]= 0,25M en tolueno; metal= 1% mol; T= 120 °C; P₀= 4 bar H₂. 158

Figura 5.31 Formación de azocompuestos aromáticos. Reacción de Mills: un nitrosocompuesto aromático reacciona con una amina aromática en ácido acético glacial. Con esta reacción es posible obtener azocompuestos asimétricos. 160

Figura 5.32 Avance de la reacción entre el nitrosobenzeno y la anilina en ausencia de catalizador. [Nitrosobenzeno]= [Anilina]= 0,25M en tolueno; T= 120 °C; P₀= 2 bar Ar..... 162

Figura 5.33 Avance de la reacción entre el nitrosobenzeno y la anilina en presencia de CeO₂. 1.6 eqv. CeO₂/Nitrosobenzeno. [Nitrosobenzeno]= [Anilina]= 0,25M en tolueno; T= 120 °C; P₀= 2 bar Ar. 162

Figura 5.34 Avance de la reacción entre el nitrosobenceno y la anilina en presencia de TiO_2 . 1.6 eqv. TiO_2 /Nitrosobenceno. $[\text{Nitrosobenceno}] = [\text{Anilina}] = 0,25\text{M}$ en tolueno; $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$; $P_0 = 2\text{ bar Ar}$	164
Figura 7.1 Tamaño de partícula del coloide de oro obtenido según el método de Turkevich.	181
Figura 7.2 Esquema del balance de energía del proceso fotoeléctrico.	184
Figura 7.3 Formación de la imagen en STEM en función de los distintos detectores disponibles.....	187

ANEXO 2 - Tablas

Tabla 1.1 Economía atómica porcentual de la síntesis clásica del ibuprofeno....	26
Tabla 1.2 Economía atómica porcentual de la síntesis sostenible del ibuprofeno.	29
Tabla 1.3 Factores E en la industria química	30
Tabla 3.1. Cargas calculadas según el método de Bader sobre diferentes átomos de Au en cada uno de los modelos propuestos y sobre los óxidos estequiométricos de Au.....	58
Tabla 3.2. Energías de adsorción, de activación y de reacción (kcal/mol) calculadas a los niveles DFT y DFT-D para las tres etapas elementales de la reacción de Sonogashira sobre los diferentes centros activos de oro neutro (Au^0) y oro catiónico ($Au^{\delta+}$) de cada uno de los modelos de catalizador de oro estudiados.....	59
Tabla 3.3. Ajuste de los datos experimentales a los modelos mecanísticos desarrollados según la etapa propuesta como controlante de la velocidad de reacción.	85
Tabla 3.4. Concentración de oro por EDXRF antes y después de la reacción de Sonogashira sobre los tres diferentes tipos de catalizadores de Au/CeO ₂	91
Tabla 4.1 Propiedades toxicológicas de dimetilcarbonato y del fosgeno.....	106
Tabla 4.2 Resultados de la reacción del DAT con DMC en presencia de diferentes tipos de catalizadores.	107
Tabla 4.3 Energías de activación calculadas (en kcal/mol) para las etapas elementales ilustradas en la Figura 4.5.	112
Tabla 4.4 Área superficial BET y tamaño de partícula promedio de las nanoestructuras sintetizadas.....	120
Tabla 5.1 Resultados de la caracterización de los catalizadores de Au, Pt y Pd soportados en CeO ₂ y TiO ₂	138

Tabla 5.2 Resultados de la reacción de nitrocompuestos sustituidos sobre el catalizador de Au/CeO ₂ , 1.5%wt Au; [Nitrocompuesto]= 0.25M (♦ en tolueno, * en p-xileno, † en diglyme); Au= 1% mol; T= 120 °C; P ₀ = 4 bar H ₂	159
Tabla 5.3 Resultados de la reacción de acoplamiento cruzado entre diferentes nitrocompuestos sustituidos sobre el catalizador de Au/CeO ₂ , 1.5%wt Au; [Nitrocompuestos]= 0.25M (♦ en tolueno, † en p-xileno); Au= 1% mol; T= 120 °C; P ₀ = 4 bar H ₂	161
Tabla 5.4 Resultados de la reacción de acoplamiento cruzado entre diferentes nitrosocompuestos y anilinas sustituidos sobre catalizador de TiO ₂ . [Nitrosocompuesto]= 0.125M, [Anilina]= 0.25M en tolueno; TiO ₂ = 1.6 eqv./nitrosocompuesto; T= 120 °C; P ₀ = 2 bar Ar.	163
Tabla 7.1 Propiedades físicas del óxido de cerio nanocristalino.	179
Tabla 7.2 Propiedades físicas del óxido de titanio P-25.	179
Tabla 7.3 Condiciones para la síntesis de cristales de CeO ₂ que exponen diferentes planos cristalinos.	182